

ANILINE

N° 416

ET FUCHSINE

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le 26 juillet 1887

PAR

E. GEOFFROY

Né à Santes (Charente-Inférieure)

AIDE-PHARMACIEN AUXILIAIRE DE LA MARINE

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5
SERRE ET RICOME, SUCESSEURS

1887

PROFESSEURS

A. IMBERT (A. ). *Physique.*

MALOSSE, Agrégé *Chimie minérale.*

F. GAY.

Secrétaire honoraire: F.-J. BLAISE (A. .

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MES AMIS

E. GEOFFROY.

A Monsieur PEYREMOL

Pharmacien en chef de la Marine en retraite
Officier de la Légion d'honneur
Officier de l'Instruction publique

E. GEOFFROY.

A Monsieur MORIO

Pharmacien en chef de la Marine
Professeur de chimie à l'Ecole de médecine navale de Rochefort
Chevalier de la Légion d'honneur

A M. le Docteur BOURRU

Médecin en chef de la Marine
Professeur à l'Ecole de médecine navale de Rochefort
Chevalier de la Légion d'honneur

A Monsieur CUNISSET

Pharmacien principal de la Marine
Professeur de physique à l'Ecole de médecine navale de Rochefort
Chevalier de la Légion d'honneur
Officier d'académie

E. GEOFFROY.

INTRODUCTION

Notre intention avait été tout d'abord de nous occuper seulement de la fuchsine, sujet spécialement intéressant pour le pharmacien qui est appelé à rencontrer chaque jour ce colorant dans les analyses de substances alimentaires ou médicales. Mais la fuchsine est presque toujours accompagnée d'aniline, dont il est à peu près impossible de la purifier complètement; cette aniline influe sur ses propriétés physiologiques, et certains auteurs vont jusqu'à dire que c'est à l'aniline seule qu'il faut attribuer les accidents occasionnés par la fuchsine; la fuchsine, d'ailleurs, dérive de l'aniline commerciale pour rouge (mélange d'aniline et de toluidine); la même usine prépare ces deux produits, et puisqu'ils se montrent partout compagnons fidèles, nous avons cru devoir modifier notre premier projet et ne pas les séparer dans cette étude.

Dans le premier chapitre nous nous occuperons de l'aniline; le second sera consacré à la fuchsine; nous passerons successivement en revue les propriétés physiques, chimiques, physiologiques de ces deux composés, en terminant par leur étude toxicologique.

Qu'il nous soit permis, avant de commencer, d'adresser nos sincères remerciements à MM. les Professeurs et Agrégés de l'Ecole supérieure de Pharmacie, pour la bienveillance qu'ils n'ont cessé de nous montrer durant tout le cours de nos examens.

ANILINE ET FUCHSINE

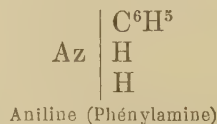
ANILINE

État naturel. — On sait que plusieurs champignons du genre *Boletus* ont la propriété remarquable de changer de couleur quand on entame leur chair. Leur tissu intérieur, d'abord incolore, prend dans ce cas une vive coloration qui, cependant, n'est que passagère et varie selon les espèces. Ce phénomène est surtout remarquable chez le *Boletus cyaneus* et le *B. luridus*, dont la chair intérieure, exposée à l'air, prend une belle teinte indigo. La matière *colorante* qui existe dans ces *Boletus* à l'état *incolore* est soluble dans l'alcool, difficilement miscible à l'eau et se résinifie à l'air; elle possède les propriétés de l'aniline et donne lieu, avec les agents oxydants, aux mêmes colorations que l'aniline et ses combinaisons salines (Phipson).

On rencontre l'aniline parmi les produits de la distillation de la houille, de la tourbe, des os, de l'indigo, etc.

Constitution. — L'aniline est une monamine primaire. Une molécule d'aniline représente une molécule d'ammoniaque, dans laquelle un atome d'hydrogène a été remplacé

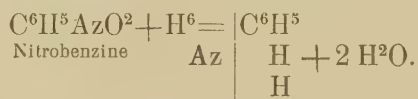
par le radical C^6H^5 , auquel on donne le nom de phényle. C'est une phénylamine.



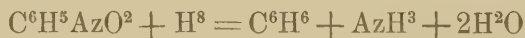
Préparation. — En Angleterre, on retira longtemps l'aniline de l'huile de goudron de houille. Cette huile était agitée avec de l'acide chlorhydrique qui dissout l'aniline en formant un chlorhydrate : la solution, décantée et distillée sur de la chaux, donne l'aniline mélangée de pyridine, de leuconine, de picoline, etc., que l'on élimine par un grand nombre de distillations fractionnées.

Ce procédé fut exploité sur une certaine échelle ; mais comme l'huile de houille ne renferme que peu d'aniline, il fallut chercher d'autres moyens pour satisfaire aux besoins croissants de l'industrie. Le procédé de Béchamp, consistant dans la réduction de la nitrobenzine par l'hydrogène naissant, fut et est encore de tous ceux qu'on essaya, le plus avantageux.

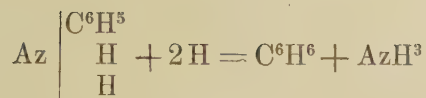
La nitrobenzine, en présence de l'hydrogène naissant, se transforme en aniline et en eau, d'après l'équation :



Il faut éviter un excès d'hydrogène ; il se formerait alors de la benzine et de l'ammoniaque. Cette formation de benzine et d'ammoniaque peut s'expliquer de deux manières ; on a en effet :



ou bien



Les corps réducteurs que l'on met en œuvre peuvent être très divers :

Tantôt c'est le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique ; dans ce cas, l'ammoniaque devient libre, du soufre se dépose et l'hydrogène naissant produit la réaction indiquée. Tantôt c'est l'acide iodhydrique, dont l'iode devient libre. Tantôt c'est l'hydrogène développé par l'amalgame de sodium. Tantôt c'est l'étain et l'acide chlorhydrique. Tantôt le fer et l'acide acétique (procédé de Béchamp). Quelquefois on remplace l'acide acétique par l'acide chlorhydrique ; au lieu d'acide chlorhydrique, on pourrait employer l'acide sulfurique.

L'appareil dont on se sert presque partout, représente un alambic ordinaire à distiller : la cucurbite où se passe la réaction est un grand cylindre de fonte, d'une capacité de près d'un mètre cube ; dans ce cylindre se meut un agitateur, mis en mouvement par une force motrice quelconque. Des ouvertures pratiquées en haut et en bas servent à introduire les matières et à enlever les vidanges ; le cylindre est mis en rapport avec un serpentín placé dans un réfrigérant par un tube recourbé. La marche la plus avantageuse pour la fabrication de l'aniline est la suivante : on verse par l'ouverture supérieure 10 kilogr. d'acide acétique à 8°, étendu de six fois son poids d'eau. On ajoute à cet acide faible 30 kilogr. de fonte pulvérisée et 125 kilogr. de nitrobenzine : on ferme, puis on met l'agitateur en marche. Une réaction assez vive se manifeste ; la température s'élève promptement ; on ajoute peu à peu de la fonte pulvérisée dans l'appareil jusqu'à ce qu'on en ait mis en tout 180 kilogr. L'agitateur fonctionne pendant toute la durée de l'opération et ne doit être arrêté

qu'une ou deux heures après l'addition des dernières portions de fer.

La transformation de la nitrobenzine en aniline est accompagnée d'une forte élévation de température, qui détermine une distillation abondante d'eau acide et de nitrobenzine; ces produits sont condensés dans le réfrigérant et remis dans l'appareil au fur et à mesure. Lorsque la réduction est terminée, la masse est devenue d'un brun-rougeâtre: elle renferme de l'hydrate ferrique, de l'aniline, de l'acide acétique et du fer non attaqué. Pour en extraire l'aniline, deux procédés sont suivis: distillation à la vapeur, distillation à feu nu.

Pour la distillation à la vapeur, on laisse fonctionner l'agitateur une ou deux heures après la fin de la réduction; puis on laisse reposer pendant quelque temps. Un tuyau correspondant avec un réservoir de vapeur plonge jusqu'au fond du cylindre, contenant le mélange d'où on veut extraire l'aniline. On fait d'abord arriver la vapeur très doucement et avec précaution; la vapeur d'eau chauffe la masse, et, quand tout est arrivé à la température de l'ébullition, les produits volatils entraînés par la vapeur d'eau s'échappent du cylindre, se condensent dans le réfrigérant et sont recueillis dans des seaux disposés à l'extrémité du serpentín. Ce procédé donne de bons résultats, mais il est très dispendieux, à cause de l'énorme quantité de vapeur qu'il nécessite.

Pour la distillation à feu nu, on laisse refroidir l'appareil, puis on le vide par l'ouverture inférieure et la masse brune semi-fluide est soumise, sans neutralisation préalable, à la distillation dans des cornues de fonte. Le produit de la distillation renferme de l'eau, de l'acide acétique, de l'acétone, de la benzine, de l'aniline, etc. On le sature jusqu'à réaction alcaline; de cette façon, l'eau se sépare complètement; on décante le mélange huileux et on le soumet à une rectifica-

tion : les premières portions sont constituées par l'acétone, puis il distille la benzine, et enfin de 180° à 230° l'aniline. Une seconde rectification, dans laquelle on recueille les produits passant de 180° à 210°, donne l'aniline telle que le commerce la consomme.

Certains fabricants opèrent ces rectifications sur de la chaux vive, qui retient tout l'acide acétique et l'eau qui se trouvaient mélangés à l'aniline.

On peut encore extraire l'aniline, soit au moyen de lavages dans des turbines, soit au moyen de filtre-presses.

On a également proposé de traiter le produit brut, après saturation, par la benzine, et de décanner la couche benzinique au moyen de robinets superposés.

ANILINES COMMERCIALES.

Il existe dans le commerce quatre variétés d'anilines de composition différente :

I. *L'aniline pure*, qui passe tout entière à la distillation à 182°, et qui possède à 15° une densité de 1,0245. Elle contient environ 1 p. 100 de toluidine ; elle sert à la préparation du bleu, de la méthylaniline, de la diphénylamine et du noir d'aniline.

II. *L'aniline pour rouge* est un mélange d'aniline et de toluidine. Elle distille entre 190° et 200°, et possède une densité de 1,001 à 1,006 ; elle renferme de 10 à 20 p. 100 d'aniline, 25 à 40 p. 100 de paratoluidine et 30 à 40 p. 100 d'orthotoluidine, c'est-à-dire les proportions des matières premières, qui sont, d'après Hoffmann, théoriquement nécessaires pour la production de la rosaniline.

III. *L'aniline pour safranine*, qui contient une proportion plus grande d'aniline que l'aniline pour rouge. Elle renferme 35 p. 100 d'aniline, possède une densité de 1,016, distille de 185° à 190°, et offre une composition assez analogue à celle des échappées de la fabrication de la fuchsine, dont elle provient très souvent.

IV. Sous le nom de *toluidine*, on vend un mélange des toluidines isomères. Ce produit distille entre des limites de 3° à 3°,5, et possède une densité de 1.

Ainsi qu'il ressort des travaux de M. Rosentiehl, la toluidine liquide, pseudo ou orthotoluidine, contenue toujours en plus ou moins grande quantité dans l'aniline pour rouge, contribue principalement à donner un bon rendement en rosaniline. M. Rosentiehl a montré que la toluidine liquide, traitée par l'acide arsénique, fournit de la rosaniline en assez grande quantité, tandis que l'aniline et la toluidine cristallisée, traitées isolément, ne fournissent pas cette substance.

MM. Monnet et Reverdin ont complété les travaux de Rosentiehl. Voici les résultats auxquels ils sont arrivés :

La toluidine commerciale renferme, outre l'ortho et la paratoluidine, de la métatoluidine, mais en proportion bien moindre. En oxydant ces différentes bases, ou des mélanges de deux d'entre elles, on obtient des nuances très diverses, ainsi que le prouvent les exemples suivants :

- L'aniline produit du violet;
- L'orthotoluidine produit du rouge;
- La paratoluidine produit du jaune-brun;
- La métatoluidine produit du brun;
- L'aniline et l'orthotoluidine produisent du rouge;
- L'aniline et la paratoluidine produisent du rouge;
- L'aniline et la métatoluidine produisent du violet.

Essai des anilines. — Il résulte de ce qui précède qu'il est très important, pour le fabricant de matières colorantes, de pouvoir contrôler la teneur de son aniline en homologues de cette substance.

Reimann a fait connaître un mode d'essai basé sur les faits suivants: le sulfate de phénylamine est insoluble dans l'éther; le sulfate de toluidine y est soluble. L'oxalate de toluidine est insoluble dans l'éther; l'oxalate de phénylamine s'y dissout. Il suffit donc de traiter le mélange par de l'acide sulfurique ou de l'acide oxalique, d'agiter les sulfates ou oxalates obtenus avec un excès d'éther; le résidu insoluble sera constitué par la phénylamine (aniline) ou la toluidine à l'état de sulfate ou d'oxalate.

MM. Monnet et Reverdin opèrent le dosage des toluidines dans l'aniline pour rouge, en se basant sur la différence de solubilité des picrates d'ortho et de paratoluidine dans l'alcool. On prend le point d'ébullition du mélange à essayer, et on trouve dans une table, dressée d'après des essais préalables faits sur des mélanges déterminés, la proportion d'aniline et celle des deux toluidines. Pour doser l'orthotoluidine, on fait bouillir 10 gr. du mélange avec 200 gr. d'alcool et 23 gr. d'acide picrique. Lorsque tout s'est dissous, on laisse refroidir; il se forme un précipité de picrate d'orthotoluidine. On filtre, on lave le précipité avec 50 gr. d'alcool; on sèche et on pèse. Comme on sait déjà la quantité d'aniline contenue dans le mélange, il est facile d'en conclure, par une simple soustraction, combien il reste de paratoluidine.

Reimann a dressé une table des points d'ébullition d'un certain nombre de mélanges d'aniline et de toluidine; il a, d'autre part, établi par des essais directs, et faits sur une grande échelle, les rendements comparatifs de ces mélanges en fuchsine. Étant donnée une aniline, il en prend les points

d'ébullition et les compare à ceux de ses tables ; il en déduit immédiatement la valeur de cette aniline pour un fabricant de fuchsine, et sa teneur en aniline et en toluidine.

Ces divers procédés peuvent donner de bons résultats ; mais ce qu'il y a encore de plus pratique pour le fabricant, qui veut se rendre compte de la valeur de son aniline au point de vue du rendement en matière colorante, c'est de la transformer par un essai direct en matière colorante. Toutes autres méthodes, très bonnes en théorie, ne peuvent tout au plus que donner des indications approximatives dans la pratique.

Aniline pure.— Pour avoir de l'aniline pure, on dissout de la nitrobenzine préparée avec de la benzine pure dans de l'alcool ammoniacal ; on sature la solution par de l'hydrogène sulfuré et on la maintient pendant un certain temps à une douce chaleur. Cela fait, on chasse par distillation la majeure partie de l'alcool, on traite le résidu par l'acide chlorhydrique, il se forme du chlorhydrate d'aniline qui, distillé sur de la soude, laisse dégager l'aniline qui passe avec les vapeurs aqueuses ; on décante, on sèche sur de la potasse et on rectifie.

On peut encore préparer de l'aniline pure en ajoutant 20 p. 100 de son poids d'acide sulfurique étendu à de l'aniline du commerce distillant entre 182° et 190°. On distille le mélange sur de la chaux ; on traite de même la partie distillée en employant seulement 10 p. 100 d'acide et l'on rectifie plusieurs fois l'aniline qui a passé à la distillation. La portion bouillant entre 182° et 185° est transformée entièrement en sulfate, et celui-ci est trituré avec de l'éther en quantité insuffisante pour tout dissoudre. Le sulfate de toluidine, étant plus soluble que le sulfate d'aniline, se dissout ; de sorte que le résidu, après lavage à l'éther, constitue ce dernier sulfate à l'état de pureté. Enfin, on distille ce sel avec une lessive

alcaline ; on sèche la base mise en liberté, et on rectifie une dernière fois (Traité des dérivés de la houille, Girard et de Laire).

Propriétés physiques. — L'aniline est un liquide mobile, très réfringent, incolore, d'une odeur aromatique particulière qui n'est pas désagréable au début, mais qui, à la longue, finit par affecter péniblement les sens. Sa saveur est âcre et brûlante. Sa densité est de 1,020 à 16° (Hoffmann), de 1,0361 à 0° (Hopp.). La densité de sa vapeur est de 3,210 (Barral). Son indice de réfraction est de 1,577.

L'aniline est très peu soluble dans l'eau ; il faut 31 parties d'eau pour dissoudre une partie d'aniline à la température ordinaire et sous la pression normale (Staëder et Arndt) ; inversement, l'aniline ne dissout que de très petites quantités d'eau dont il est très difficile de la débarrasser complètement. Elle peut être mélangée en toutes proportions à l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfure de carbone, les essences et les huiles ; elle dissout le soufre, le phosphore, le camphre, la colophane.

Quand elle est pure, elle bout à 182° (Hoffmann) et se solidifie par le froid en une masse cristalline fusible à 8° ; la présence de toluidine fait varier ses points d'ébullition et de solidification. Comme toutes les amines primaires, l'aniline émet des vapeurs à la température ordinaire, et à une température élevée, elle se vaporise sans décomposition. L'aniline n'agit pas sur la lumière polarisée.

Propriétés chimiques. — La solution aqueuse de l'aniline présente une réaction alcaline extrêmement faible. Cette solution précipite l'oxyde ferreux, l'oxyde ferrique, les oxydes de zinc et d'aluminium de leurs solutions salines, mais elle est sans action sur les nitrates d'argent et de mercure.

Elle donne avec les chlorures de platine et de palladium des précipités jaunes ; avec le chlorure d'or, un précipité brun et avec les chlorures de mercure et d'étain des précipités blancs.

Quand on fait passer des vapeurs d'aniline dans un tube chauffé au rouge, il se dépose du charbon et il se dégage divers hydrocarbures.

Lorsqu'on place un sel d'aniline en solution dans une capsule de platine en communication avec le pôle positif d'une pile, et qu'on fait communiquer le liquide avec le pôle négatif, l'aniline est réduite par l'oxygène naissant, et on observe une teinte bleue qui passe ensuite au violet et au rouge.

L'acide chromique produit dans des dissolutions d'aniline un précipité vert, bleu ou noir, suivant la concentration.

Le bichromate de potasse et l'acide sulfurique colorent la solution d'aniline en un beau bleu.

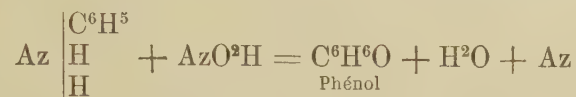
L'acide azotique, concentré et froid, colore l'aniline en bleu ; la chaleur la plus douce fait passer cette coloration au jaune et détermine une réaction très vive, qui a pour résultat la formation de mono, bi ou trinitrophénol, suivant la concentration de l'acide employé.

Les hypochlorites de chaux, de potasse, de soude colorent la solution d'aniline et de ses sels en un beau bleu violacé, qui passe peu à peu au rouge sale sous l'influence des acides. La réaction est surtout sensible avec le phénate d'aniline ; d'après M. Jacquemin, 2 gr. de phénate d'aniline suffisent pour colorer en bleu un hectolitre d'eau pure. Cette réaction distingue l'aniline de la toluidine, qui ne donne aucune coloration avec les hypochlorites.

L'aniline, chauffée avec de l'acide arsénique, du nitrate ou du chlorure mercurique, du chlorure stannique, du tétrachlorure de carbone, etc., donne des colorations violettes. Si l'aniline contient de la toluidine, il se forme de la rosaniline ou un sel de rosaniline (fuchsine).

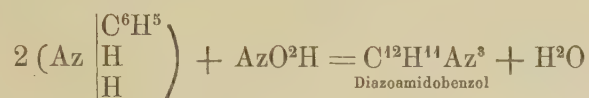
L'action de l'acide azoteux sur l'aniline donne lieu à des produits divers, suivant les conditions où se passe la réaction:

Lorsqu'on fait passer de l'acide azoteux dans une dissolution aqueuse de nitrate d'aniline, ou qu'on traite le chlorhydrate d'aniline par les nitrites de potassium ou d'argent, il se dégage de l'azote et il se forme du phénol:



L'action de l'acide azoteux est toute différente lorsqu'on opère en solution alcoolique.

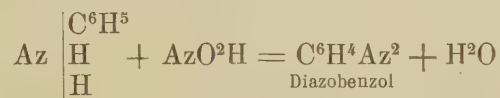
A froid et en présence d'un excès d'aniline, on obtient le diazoamidobenzol:



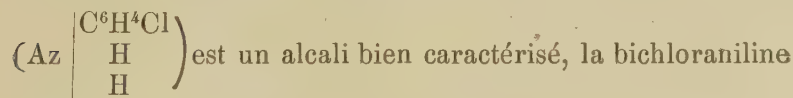
à chaud, il se forme une base isomère



à froid, en présence d'un excès d'acide azoteux, c'est le diazobenzol qui prend naissance



Soumise à l'action du chlore, du brome, de l'iode, l'aniline perd de l'hydrogène, auquel ces métalloïdes se substituent; lorsque la substitution n'a pas été poussée trop loin, les corps dérivés de l'aniline restent basiques: ainsi la chloraniline

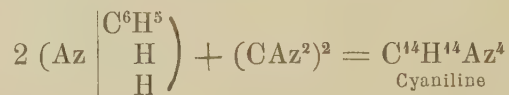


$\left(\text{Az} \begin{vmatrix} \text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{vmatrix} \right)$ ne donne que des sels peu stables; mais si la

substitution dépasse certaines limites, les composés résultant perdent la propriété de se combiner avec les acides; tel est

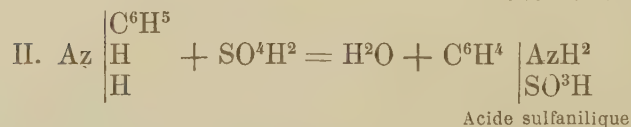
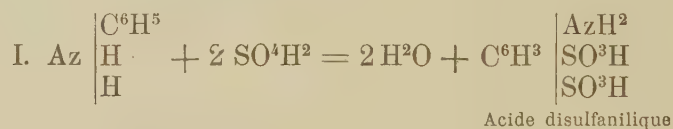
le cas de la trichloraniline $\text{Az} \begin{vmatrix} \text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^3 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{vmatrix}$

Le cyanogène se combine directement avec l'aniline en donnant naissance à la cyaniline



en même temps qu'il se forme une petite quantité d'une base de la formule $\text{C}^{21}\text{H}^{17}\text{Az}^5$.

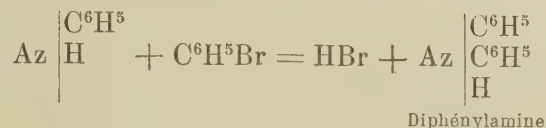
Chauffée avec l'acide sulfurique ordinaire ou fumant, l'aniline perd un ou deux atomes d'hydrogène, qui sont remplacés par une molécule du groupe SO^3H . On obtient ainsi des acides sulfoconjugués en même temps qu'il se forme de l'eau



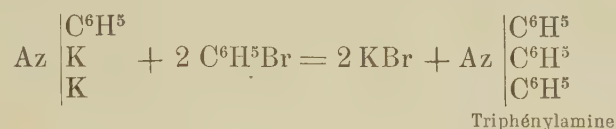
Comme toutes les ammoniacques composées, l'aniline fournit des amines secondaires, tertiaires et des sels de tétrammoniums par l'action des iodures, bromures, etc., alcooliques. En variant les radicaux, on arrive à produire des amines composées en nombre considérable, dont les noms

dérivent des radicaux qui y sont introduits; la longueur de ces noms paraît effrayante quand on ne connaît pas le mécanisme de leur formation.

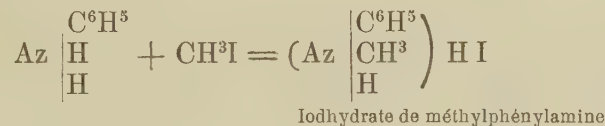
En faisant agir du bromure de phényle sur de l'aniline, on obtient la diphenylamine:



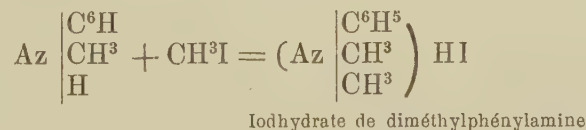
Si on chauffe, à haute température, de la phenylamine dipotassée ou de la diphenylamine potassée avec du bromure de phényle, on obtient du bromure de potassium et de la triphenylamine



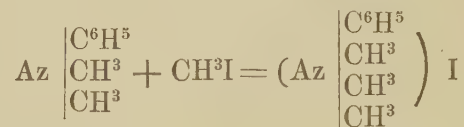
En traitant l'aniline par de l'iodure de méthyle, on obtient de l'iodhydrate de méthylphenylamine



Le méthylphenylamine, traité par l'iodure de méthyle, donne l'iodhydrate de diméthylphenylamine

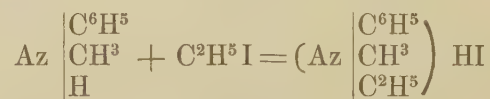


Le diméthylphénylamine, traité par l'iodure de méthyle, donne l'iodure de triméthylphénylammonium



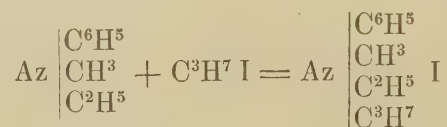
Iodure de triméthylphénylammonium

En traitant le méthylphénylamine par l'iodure d'éthyle, on obtient l'iodhydrate de méthyléthylphénylamine



Iodhydrate de méthyléthylphénylamine

Et le méthyléthylphénylamine, sous l'influence de l'iodure de propyle, donne l'iodure de méthyléthylpropylphénylammonium



Iodure de méthyléthylpropylphénylammonium

Au lieu des radicaux méthyle, éthyle, propyle, on pourrait, de la même façon, introduire tous les radicaux alcooliques et obtenir une foule d'amines qui, comme les précédentes, n'auraient probablement qu'un intérêt théorique.

SELS D'ANILINE.

L'aniline se combine directement avec les acides, sans élimination d'eau, pour former des sels. Elle se comporte comme l'ammoniaque. Ces sels sont presque tous cristallisables, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Les alcalis minéraux les décomposent facilement, en mettant l'aniline en

liberté. A froid, l'ammoniaque déplace l'aniline; mais à chaud, c'est le contraire qui a lieu.

Les sels d'aniline sont généralement incolores; toutefois, ils rougissent légèrement à l'air quand ils sont humides et prennent alors une légère odeur.

Les principaux sels d'aniline sont :

Le sulfate d'aniline, que l'on obtient en faisant agir l'acide sulfurique sur l'aniline. Purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant, le sulfate d'aniline est en paillettes incolores d'un éclat argenté, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'éther. Ces cristaux rougissent à l'air humide; ils supportent une température de 100° sans s'altérer. A une température plus élevée, ils se transforment en eau, en aniline et en acide sulfanilique. Si on continue à élever la température, ils se charbonnent en dégageant de l'aniline et de l'acide sulfureux.

Le chlorhydrate d'aniline est en aiguilles très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans la benzine; il bout vers 244° et distille sans altération. Il s'unit à un grand nombre de chlorures métalliques, avec lesquels il forme des chlorures doubles. On connaît le chloraurate d'aniline, le chloroplatinate d'aniline, etc.

L'arséniate d'aniline (sel neutre). Cristallise dans l'alcool en paillettes brillantes, soluble dans l'eau et dans l'aniline; il entre en fusion vers 140° et commence à se décomposer vers 160°, en dégageant de l'aniline jusqu'à ce que le résidu ait la composition de l'arséniate acide. Ce dernier cristallise en aiguilles blanches qui se décomposent au-dessus de 160°, en donnant de l'eau, de l'acide arsénieux, de la violaniline, des produits ulmiques et de l'arsénianilide. Il ne se forme pas

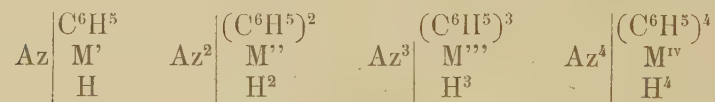
de rosaniline, si le sel d'aniline est exempt de toluidine (Girard et G. de Laire).

Nitrate d'aniline. Il se sépare, après quelque temps, d'un mélange d'aniline et d'acide nitrique étendu, sous forme d'aiguilles qu'on purifie par compression entre des doubles de papier Joseph. Par une chaleur modérée, le nitrate d'aniline fond et se sublime; vers 190°, il se décompose. Le nitrate d'aniline se dissout à chaud dans l'aniline, et cristallise par refroidissement. Par l'ébullition avec l'aniline, il se décompose en donnant de la violaniline et d'autres produits, mais pas de rosaniline, si l'aniline est exempte de toluidine.

On connaît aussi l'*acétate*, le *bromhydrate*, le *butyrate*, les *citrates*, les *phosphates*, le *picrate*, le *succinate*, le *phénate*, l'*oxalate*, etc., d'aniline.

DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DE L'ANILINE.

L'hydrogène, du reste ammoniacal de l'aniline, peut être remplacé par des métaux et, suivant l'atomicité du métal, on obtiendra des monamines, diamines, triamines ou tétramines



La plupart de ces composés ne sont connus qu'à l'état de sels, et on peut considérer ces sels comme une combinaison du sel métallique avec l'aniline.

Métaux monoatomiques.

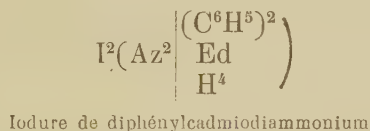
Le *Potassium* se dissout dans l'aniline avec dégagement d'hydrogène; mais les dérivés métalliques qui se forment n'ont pas été étudiés; le produit de la réaction renferme probablement:



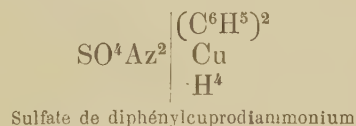
Le *Sodium* n'attaque l'aniline qu'à 200° et en vases clos.

Métaux diatomiques.

Cadmium. — En laissant refroidir un mélange de solutions alcooliques bouillantes d'aniline et d'iodure de cadmium, on obtient l'iodure de diphénylcadmiodiammonium



Cuivre. — Lorsqu'on ajoute une solution de sulfate de cuivre à une solution d'aniline, il se précipite du sulfate de diphénylcuprodiammonium



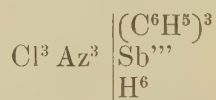
L'eau bouillante décompose ce sel en dégageant de l'ani-

line, en même temps qu'il se dissout du sulfate d'aniline et qu'il se dépose du sulfate basique de cuivre.

Mercure. — Avec le mercure, on obtient l'azotate ainsi que le chlorure, le cyanure, et l'iodure de diphénylmercurodiammonium.

Métaux triatomiques.

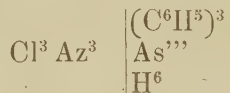
Antimoine. — Le trichlorure d'antimoine se combine directement avec l'aniline et fournit le chlorure de triphénylstibtriammonium



Chlorure de triphénylstibtriammonium

C'est une substance blanche, décomposable par l'eau, mais soluble dans l'aniline; cette solution dépose de fines aiguilles, fusibles à 80°. Elle se décompose à 80°. L'acide chlorhydrique la convertit en un sel double de chlorhydrate d'aniline et de chlorure d'antimoine.

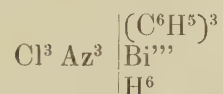
Arsenic. — Le chlorure de triphénylarséniotriammonium



Chlorure de triphénylarséniotriammonium

est cristallin, fusible vers 90°; il distille sans altération entre 205° et 210°. L'eau le décompose partiellement.

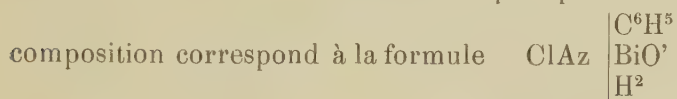
Bismuth. — Le chlorure de triphénylbismuthotriammonium



Chlorure de triphénylbismuthotriammonium

est une masse fusible, à peine cristalline, lentement décomposable par l'eau. Chauffée, elle devient violette.

Lorsqu'on ajoute de l'aniline à une solution aqueuse de chlorure de bismuth, on obtient un précipité blanc dont la



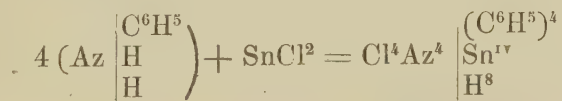
Métaux tétratômiques

Etain. — Lorsqu'on mélange une molécule de chlorure stanneux avec deux molécules d'aniline, on observe un léger dégagement de chaleur et, au bout de quelques heures, on obtient une masse cristalline peu soluble dans l'eau et l'alcool froids, formée par le chlorure diphénylstannosodiammonium



L'eau et l'alcool chauds décomposent ce corps; à l'état sec, il est inaltérable à l'air et peut même être fondu sans éprouver de décomposition.

Le chlorure de tétraphénylstannicotétrammonium se prépare en ajoutant du tétrachlorure d'étain à de l'aniline refroidie, la réaction se passe d'après la formule



Chlorure de tétraphénylstannicotétrammonium

On peut encore l'obtenir en versant goutte à goutte de l'aniline dans une solution de chlorure stannique dans la benzine.

Il est insoluble dans la benzine, mais il se dissout dans l'aniline; la solution abandonne par évaporation des aiguilles fines inaltérables à l'air. L'eau le décompose en précipitant de l'hydrate stannique. Chauffé, ce corps fond et donne, à une température élevée, de la rosaniline, du chlorure stanneux et d'autres produits.

Les chlorures de palladium et de platine s'unissent également à l'aniline; avec le chlorure de platine, on obtient un sel violet, un sel rose ou un sel grenat, suivant les conditions où se passe la réaction.

Usages de l'aniline.— L'aniline a cessé d'être un produit de collections pour entrer dans l'industrie vers 1856. Elle valait à cette époque 50 fr. le kilogr.; dix ans plus tard, ce prix était tombé à 3 fr. et la production annuelle rapportait un bénéfice de plus de soixante millions. Depuis 1866, l'industrie de l'aniline n'a fait qu'augmenter.

L'aniline est employée exclusivement à la fabrication des matières colorantes. Ces matières, aussi remarquables par leur éclat que par leur ténacité, sont très nombreuses et on en découvre tous les jours de nouvelles; quelques-unes sont bien étudiées, d'autres sont à peine connues scientifiquement. Parmi les plus en vogue, nous citerons l'aniléine, le violet de Williams, le violet de méthylamine ou violet de Paris, les violets de mauvaniline et de violaniline, la fuchsine, le violet impérial, le violet de méthyl et d'éthylrosaniline ou violet d'Hoffmann, le bleu de Lyon ou bleu de fuchsine, le bleu de diphenylamine, les différents verts d'aniline, le noir d'aniline, les différents jaunes d'aniline (chrysaniline, amidodiphenylimide, chrysotoluidine, etc.)

EFFETS PHYSIOLOGIQUES.

L'aniline, administrée à l'intérieur et à dose modérée, produit de l'exaltation musculaire : l'animal court, s'agite, et au bout de quelques minutes il est calmé et reprend son état naturel (Bergeron).

Administrée à l'intérieur et à dose toxique, elle produit tout d'abord une salivation abondante; au bout de 10 minutes environ, l'animal reste tranquille, comme hébété, puis tout à coup son corps frissonne et ce frissonnement initial de l'empoisonnement ne cesse qu'à la mort (Ollivier et Bergeron).

D'après tous les observateurs, le phénomène le plus constant, celui qu'ils ont noté avec le plus de soin, ce sont les secousses convulsives cloniques et parfois toniques qui se montrent d'abord dans le train postérieur et qui ne tardent pas à gagner les membres antérieurs. Ces secousses deviennent de moins en moins fréquentes et ne tardent pas à être accompagnées d'une sorte de paralysie des muscles de la vie de relation, toujours en commençant par les parties postérieures. Les paupières sont largement ouvertes, les pupilles un peu dilatées. En même temps, les battements tumultueux du cœur, l'embarras et la précipitation des mouvements respiratoires montrent la part que les appareils musculaires du centre circulatoire et du système respiratoire prennent à l'état convulsif des autres muscles (Schuchardt). La température de la peau, qui avait d'abord été assez élevée, diminue à mesure que la paralysie fait des progrès; ce refroidissement, dans les cas mortels, va toujours en augmentant jusqu'à la fin. Suivant quelques observateurs, la sensibilité serait sinon abolie, du moins très affaiblie; d'autres, et notamment M. J. Bergeron, affirment qu'elle se maintient intacte et que, vers

la fin de l'expérience, il suffit de pincer l'animal pour amener les secousses convulsives. Enfin, le refroidissement augmente, les battements du cœur deviennent de plus en plus précipités, le hoquet se déclare et l'animal succombe. Il n'a jamais fallu à M. J. Bergeron plus de 12 à 15 gouttes d'aniline pour arriver à ce résultat sur les lapins et des chiens de taille ordinaire.

Quand la dose du toxique est très considérable, on observe de violentes attaques d'éclampsie, avec renversement de la tête en arrière, et la mort arrive promptement : autant, semble-t-il, par épuisement que par asphyxie.

L'état du sang chez les animaux empoisonnés a été décrit par plusieurs observateurs. Ce liquide exhale l'odeur d'aniline ; il est profondément altéré, brun, poisseux. Examiné au microscope, les globules paraissent déformés, granuleux (Ollivier et Bergeron) ; ils ont perdu en partie leur matière colorante.

Dans l'empoisonnement par l'aniline, il se produit des extravasations sanguines sous les plèvres ; les poumons sont congestionnés ; le cœur gorgé de sang.

Nous trouvons dans la *Revue des Sciences médicales*, t. xvii, p. 492, le compte rendu d'un empoisonnement par un mélange d'aniline et de toluidine, observé à l'hôpital Beaujon, en juillet 1880, dans le service de M. Millard.

Il s'agit d'un homme de 25 ans qui avait avalé, par mégarde, vers 8 heures du matin, 100 à 120 gr. d'aniline commerciale, la prenant pour du café. Au bout de trois quarts d'heure, ses camarades étaient frappés de son état d'hébétéude, d'immobilité et de stupeur. C'est alors seulement qu'il raconta l'erreur dont il avait été victime. On lui administre aussitôt 0,05 centigr. de tartre stibié, mêlé à du sel de seignette. Bientôt survinrent des vomissements abondants. 20 minutes plus tard, apparition de phénomènes graves :

perte de connaissance, coma, résolution générale, lèvres noires, face violacée. Puis, contracture des muscles de la face, rire sardonique et trismus permettant à peine l'introduction dans la bouche de quelques gouttes de lait. Après l'ingestion d'un peu d'alcool, le malade paraît se réveiller. Il est en même temps repris de vomissements. Vers 2 heures, nouvelle perte de connaissance, pouls faible; cyanose persistante, quoique moins accusée. Vers 3 heures, convulsions cloniques des membres, plus de contractures. C'est alors qu'on envoie le malade à l'hôpital Beaujon, où l'interne de garde constate un coma profond avec dilatation des pupilles. Pendant toute la nuit, le coma persiste, interrompu seulement par des attaques dans les membres. Sensibilité normale, excepté au niveau du voile du palais et du pharynx, dont le chatouillement ne présente aucun réflexe. Pas de paralysie.

Le lendemain et les jours suivants, le malade va s'améliorant; il quitte l'hôpital au bout de cinq ou six jours, ne conservant d'autre phénomène appréciable que son anesthésie du voile du palais.

Les urines ne renfermèrent de l'aniline non modifiée que le soir même de l'accident. Les jours suivants, il n'y en avait plus de traces; elles étaient alcalines, et leur alcalinité due au carbonate d'ammoniaque.

Si cet empoisonnement n'a pas eu de suites fâcheuses, c'est que le toxique a pu être éliminé presque en totalité par les vomissements. Il faut d'ailleurs noter que ce n'est pas de l'aniline pure qui avait été ingérée, mais de l'aniline commerciale pour rouge, c'est-à-dire un mélange d'aniline, de paratoluidine et d'orthotoluidine ne contenant pas plus de 15 à 20 p. 100 d'aniline.

ANILINE ADMINISTRÉE PAR INHALATION.

M. Bergeron, pour mieux imiter ce qui se passe dans les usines, a administré l'aniline en vapeur à des animaux. Les effets observés ont été plus lents et moins nettement accusés que dans le cas d'ingestion dans les voies digestives. Cependant, on observa des troubles fonctionnels analogues chez des animaux soumis, dans un espace clos à d'abondantes vapeurs d'aniline. MM. Ollivier et Bergeron ont obtenu une intoxication assez prompte avec frissonnements, paraplégie, mais peu de mouvements convulsifs ; mort au bout de quelques heures. Des expériences, longtemps continuées sur des animaux, ont démontré à M. J. Bergeron que la respiration habituelle des vapeurs d'aniline finit par donner lieu à une véritable chloro-anémie, avec diminution des globules et augmentation des leucocytes.

A part les contre-maîtres et quelques ouvriers habiles, le personnel des fabriques d'aniline se recrute principalement dans la classe des journaliers, gens vivant au milieu des plus mauvaises conditions d'hygiène, se nourrissant mal et abusant des boissons alcooliques. Ils sont donc très disposés à subir les effets fâcheux qu'exercent sur eux les influences intrinsèques de la profession. Les ouvriers qui débutent dans la fabrication de l'aniline accusent, dès le premier ou le second jour, une céphalalgie sus-orbitaire gravative, compliquée parfois de nausées et de vomissements. Cet état de malaise, si pénible pour quelques-uns qu'ils abandonnent la fabrique, se dissipe, en général, après une ou deux semaines d'apprentissage, pour ne plus se reproduire qu'accidentellement, soit à l'occasion d'un travail forcé, soit pendant les chaleurs de l'été. La plupart éprouvent aussi pendant leur noviciat des

vertiges qui disparaissent facilement au grand air. Dans d'autres cas, au vertige succède la perte de connaissance, qui cède plus ou moins complètement à l'action de l'air frais, et laisse quelquefois une sorte d'hébétude, laquelle se dissipe par degrés et laisse une grande pesanteur de la tête. D'autres fois, l'ouvrier est pris d'un sentiment de torpeur ; sa face se congestionne, il vacille, chancelle et tombe comme un homme ivre dans un état semi-comateux : ses yeux sont entr'ouverts, il bégaye quelques paroles incohérentes, et fait à peine quelques mouvements automatiques ; la respiration est pénible et irrégulière. Au bout d'une heure et quelquefois plus, l'intelligence se réveille, l'individu sort de cette crise, conservant seulement un sentiment de fatigue générale avec un irrésistible besoin de sommeil. Chez d'autres, il survient de véritables convulsions épileptiformes des membres, des spasmes tétaniques de la région cervicale postérieure, alternant avec des accès de délire et un tremblement général. Les mouvements respiratoires sont irréguliers, la peau est froide, insensible, le visage pâlit, la langue, les extrémités prennent une teinte bleuâtre, les pupilles sont dilatées, les battements du cœur fréquents, et surtout d'une violence extrême, se ralentissent et deviennent irréguliers ; cet état alarmant peut durer plus d'une heure, et l'ouvrier en sort, brisé de fatigue, avec de violentes douleurs de tête (J. Bergeron).

Chez les ouvriers en contact habituel avec les vapeurs d'aniline, un phénomène très remarquable, et à peu près constant, c'est une altération du sang qui se manifeste par une décoloration de la peau et des muqueuses, et appréciable surtout à la muqueuse buccale. Malgré un alanguissement général, cet état est compatible avec le maintien des forces à un degré très satisfaisant ; il n'y a ici ni palpitations, ni bruit de souffle cardiaque ou artériel. Cette sorte

d'anémie survient chez les ouvriers avec une grande rapidité; elle se montre après quelques jours d'admission dans les usines, et disparaît également quelques jours après la cessation du travail.

On ne constate pas, chez ces ouvriers, de véritable paralysie musculaire; tout au plus chez quelques sujets, un certain degré d'anesthésie ou plutôt d'analgésie aux membres supérieurs. Les fonctions génitales ne sont pas spécialement atteintes, mais elles participent à l'état de langueur qui envahit tout l'organisme.

L'ouvrier atteint d'accidents, doit quitter immédiatement son travail, et se reposer jusqu'à ce qu'il soit remis de son indisposition.

Comme traitement prophylactique, les auteurs conseillent le café et la limonade tartrique à haute dose. L'eau-de-vie a été employée avec succès par MM. Knaggs et Mackensie; et, guidés par une sorte d'instinct, les ouvriers qui éprouvent quelques-uns des accidents de l'intoxication anilique ont recours à l'alcool pour les faire disparaître.

USAGE MÉDICAL.

Prenant en considération l'action manifeste de l'aniline sur le système nerveux, le Dr Turnbull a cru devoir expérimenter cette substance dans une des affections convulsives les plus opiniâtres: la chorée. Les expériences physiologiques démontrant que le sulfate d'aniline est moins excitant que la base seule, c'est à ce sel qu'il a eu recours dans ses essais thérapeutiques. Six cas ont été traités par lui à l'aide de ce moyen. La maladie dans tous les faits qu'il rapporte était récidivante ou déjà invétérée, et les médications ordi-

naires avaient échoué. Le sulfate d'aniline fut donné à la dose de 1 grain, 1 grain 1/2 et même 2 grains. Dans cinq cas, la guérison fut obtenue en moins de trois semaines. Une seule fois elle se fit attendre 40 jours (1).

Le Dr Filiberti a traité avec une réussite complète, par le sulfate d'aniline, des accidents épileptiformes chez une pelagreuse, et une chorée récidivante chez une jeune fille de 19 ans.

D'un autre côté, les Drs Fraser et Davies ont répété à l'hôpital de Londres les essais de Turnbull, mais sans succès. M. Skinner n'a pas été plus heureux, et M. J. Bergeron a échoué également tout en suivant exactement la méthode de Turnbull, dont le Dr Fraser s'était écarté en portant la dose du sulfate d'aniline à 27 ou 28 grains par jour. M. Tessier, de Lyon, n'a obtenu aucun résultat du même médicament dans un cas d'ataxie locomotrice progressive (thèse du Dr Charvet).

En présence de ces faits contradictoires, M. E. Baugrand conseille d'expérimenter de nouveau le sulfate d'aniline, et de préférence l'aniline elle-même qui est beaucoup plus active, et de choisir pour sujets d'expériences d'autres maladies que les affections convulsives.

TOXICOLOGIE.

Généralités. — On ne connaît pas de cas où l'aniline ait été employée dans un but criminel, mais de fréquents empoisonnements ont eu lieu par imprudence ou par suite de

(1) Pendant ses expériences, le médecin anglais a remarqué chez ses malades une coloration bleuâtre des lèvres et de la muqueuse buccale; cette coloration disparaissait promptement après la cessation du traitement.

l'intoxication lente des ouvriers soumis à l'action de ses vapeurs.

A la suite d'essais et de recherches sur des animaux sacrifiés, on a remarqué que le poison a des tendances à s'accumuler dans le foie, qu'il s'élimine en grande partie par les voies respiratoires, et qu'on n'en rencontre que fort peu dans le sang et les urines. L'expert devra donc surtout chercher l'aniline dans le foie, dans le tube digestif et dans les poumons, sans toutefois négliger l'examen du sang et des urines.

Recherche de l'aniline.

La recherche toxicologique de l'aniline et de ses sels peut se faire de bien des manières. On peut y arriver par les procédés de Stas, de Letheby, de Erdmann et Uslar, de Dragendorff, etc. Nous allons citer le procédé de M. Jacquemin, de Nancy, qui nous paraît devoir faciliter les recherches dans les cas de médecine légale.

Recherche de l'aniline dans le sang ou divers organes.

100 grammes de sang, de parties d'organes ou de tissus préalablement divisés, sont traités par 98 grammes d'eau distillée et 2 grammes d'acide sulfurique pur. Après une heure de contact à une température de 40 à 50°, on jette sur une toile mouillée, et l'on exprime: on reprend le résidu par 50 grammes d'eau distillée contenant 2 p. 100 d'acide sulfurique et, après avoir observé les conditions précédentes de contact, on jette de nouveau sur une toile et on exprime

à la presse. L'acide sulfurique s'est emparé de l'aniline libre et a précipité l'anilide non altérée qui, circulant en dissolution à la faveur de l'alcalinité du sang, n'avait pas encore subi sa transformation en aniline et valérianate: par exemple, en aniline et tartrate, etc. De l'anilide a donc pu rester dans le résidu solide, et nous verrons tout à l'heure comment on s'en assurera.

Les liquides réunis, filtrés et recueillis dans un flacon, sont traités par une dissolution de potasse et agités vivement avec de l'éther. L'aniline, déplacée par la potasse, se dissout dans l'éther avec quelques autres matières. Pour la purifier, en même temps que pour la séparer, on ajoute à l'éther décanté une solution éthérée d'acide oxalique; l'oxalate d'aniline parfaitement insoluble dans l'éther se précipite et peut être lavé par décantation et à plusieurs reprises par de l'éther pur. Pour avoir l'aniline en liberté, il suffit de décomposer l'oxalate par de l'hydrate de potasse et de reprendre par l'éther. On distille au bain-marie la solution éthérée d'aniline, afin d'éliminer l'ammoniaque dont on conçoit la présence possible, et on opère sur le produit de l'évaporation avec les réactifs caractéristiques de l'aniline.

Il n'est pas nécessaire de chasser la totalité de l'éther par la chaleur; on peut abandonner à l'évaporation spontanée, dès que l'on a constaté l'absence de l'ammoniaque.

On pourrait à la rigueur faire agir les réactifs sur l'oxalate, qui s'y prête d'autant mieux qu'il est volumineux, et que 2 ou 3 milligrammes d'aniline sous cette forme présentent assez de matière pour obtenir une constatation indiscutable.

Recherche de l'aniline dans les urines.

Il suffit d'opérer sur 200 grammes, d'y ajouter 4 grammes d'acide sulfurique étendu de 16 grammes d'eau, d'évaporer au bain-marie, d'ajouter trois ou quatre volumes d'alcool et de déterminer comme nous venons de dire.

Traitement du résidu. — Nous venons de voir que le résidu de l'expression des matières organiques soumises à l'action de l'eau aiguisée d'acide sulfurique pouvait contenir de l'anilide. Pour s'en assurer, on délaye ce résidu dans 150 gr. d'une solution d'acide sulfurique à 2 p. 100; on introduit dans une cornue munie de son récipient; on fait bouillir et on distille jusqu'à ce que l'on ait recueilli environ 80 gram. de liquide. Le résidu de la cornue est exprimé sur toile, repris par 50 grammes de nouvelle eau acidulée, soumis encore à la température de l'ébullition et exprimé de même.

On sait que l'acide sulfurique étendu et bouillant a la propriété d'agir sur les anilides comme sur les amides, et de les transformer par conséquent en sulfate d'aniline et en acide libre. Les liquides, réunis et filtrés, sont ensuite traités, après évaporation, par l'alcool, par la potasse, l'éther et l'acide oxalique pour en isoler l'aniline.

Action des réactifs. — Des réactions de l'aniline, les unes sont sans importance, parce que toute substance basique les présente également; telle est la propriété de faire naître dans les sels zinciques, ferriques et aluminiques des précipités d'oxydes hydratés; les autres, au contraire, sont caractéristiques et exclusivement employés dans les cas de recher-

ches, soit anylitiques, soit toxicologiques. Parmi ces dernières, nous allons citer les plus usitées.

Chlorure mercurique. — Le chlorure mercurique, versé dans les solutions alcooliques d'aniline, y produit un précipité blanc cristallin au moment de sa formation, ou peu de temps après.

Chlorures d'or, de platine. — Le chlorure d'or et celui de platine donnent des précipités cristallins, colorés en rouge-brun ou jaune-orangé; le précipité platinique est difficilement soluble dans l'alcool ou dans le mélange d'alcool éthéré. Le chlorure de palladium donne également un précipité jaune-orangé; celui dû à l'acide picrique est d'un jaune-citron, soluble dans l'alcool bouillant, il s'en dépose à l'état cristallisé par le refroidissement.

Oxygène naissant. — Une des réactions des plus sensibles est la suivante: on dissout l'aniline dans quelques gouttes d'acide sulfurique, et on la place sur une lame de platine, qui communique avec le pôle positif d'une pile de Grove; on ferme le courant en plaçant dans le liquide un fil de platine en relation avec le pôle négatif, la lame de platine se recouvre d'un enduit bronzé, bleu ou rose, suivant la quantité de toxique. Cette réaction est sensible au 0,00003.

Peroxyde de manganèse et chromate acide de potassium. — Une goutte d'un liquide contenant de l'aniline ou un de ses sels, mise sur une soucoupe de porcelaine au contact d'un cristal de bichromate de potasse ou d'un peu de bioxyde de manganèse, donne, quand on la touche avec de l'acide sulfurique, une belle coloration bleue.

La coloration bleue intense ne se produit qu'avec des so-

lutions sulfuriques concentrées. Rosentiehl recommande l'emploi de l'acide déshydraté; on réussit également, mais au bout d'un temps très long, avec de l'acide normal additionné de cinq molécules d'eau (Dragendorff). La réaction ne réussit jamais avec des solutions sulfuriques très étendues, même après 24 heures d'attente; le liquide brunit simplement.

Dans les mêmes circonstances, la strychnine donne une coloration *violette*, qui passe au rouge; cette couleur disparaît et est remplacée par une teinte jaune, quand on ajoute au mélange 2 à 3 volumes d'eau; la couleur *bleue* de l'aniline passe au violet, puis à un rouge-cerise foncé, persistant sous l'influence de l'eau. La coloration de la strychnine se manifeste, du reste, au moment même du contact, et est très fugace; celle de l'aniline ne se produit qu'après quelque temps, mais persiste pendant des heures entières.

La coloration avec la strychnine et le bichromate de potasse ne se fait pas, si on se sert d'acide sulfurique qui renferme cinq molécules d'eau (Dragendorff).

Hypochlorites. — La solution aqueuse (la solution étherée ne présente pas ce caractère), d'aniline ou de l'un de ses sels, devient bleue ou violette lorsqu'on la traite par quelques gouttes d'hypochlorite de chaux ou de soude, ou par un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique. On doit éviter l'emploi d'un excès de réactif.

Lorsque l'aniline ou ses sels sont dilués dans un grand excès d'eau, $0,01/_{200}$ par exemple, les hypochlorites ne donnent plus qu'une teinte brune très légère et sans signification, puisque ces mêmes agents la produisent avec beaucoup d'autres substances.

En présence de beaucoup d'eau, $0,01/_{50}$ par exemple, la

couleur est plutôt violet-rouge que violet-bleu, et en agitant avec de l'éther, celui-ci se colore en rouge, tandis que la couche aqueuse devient d'un beau bleu. Cependant, en présence d'un acide libre, ou si on ajoute de l'acide acétique à la couleur engendrée, la nuance acquiert plus de rougeur et l'éther n'enlève rien.

Rosentiehl recommande de n'examiner que des solutions qui, par 5 cent. cubes, renferment 1 gramme d'aniline. Mais jamais le toxicologiste et le chimiste-physiologiste ne se trouveront dans le cas d'agir sur de telles dissolutions; ils devront, avec les quelques milligrammes d'alcaloïde extraits de la matière animale, se borner aux réactions qui peuvent être produites dans des liqueurs moyennement ou même très étendues; et, pour eux, la meilleure réaction caractéristique de l'aniline est celle donnée par M. Jacquemin (de Nancy), et qui consiste dans l'action de l'hypochlorite de soude sur le phénate d'aniline.

Si l'on ajoute à de l'aniline même poids ou même volume de phénol, que l'on opère en présence de peu ou de beaucoup d'eau, peu importe, l'hypochlorite de soude agissant sur cette combinaison développera une magnifique couleur bleu franc, plus ou moins foncée. Et 1 gramme d'aniline par l'effet du phénol devient capable de colorer en bleu plus d'un hectolitre d'eau. Tel est le fait constaté par M. Jacquemin.

Cette réaction ne laisse donc rien à désirer sous le rapport de la sensibilité. Malheureusement, le phénate d'aniline n'est pas seul qui ait la propriété de virer au bleu par les hypochlorites. M. Berthelot a fait connaître, le premier, que le phénol additionné d'ammoniaque prend une teinte bleue en présence des hypochlorites alcalins; et, en 1865, l'industrie lyonnaise essaya d'en tirer parti pour la teinture. Le phénate de méthylamine et le phénate d'éthylamine sont

dans le même cas. Mais aucune de ces réactions n'est comparable comme rapidité et comme abondance de couleur à celle du phénate d'aniline. Quand on opère avec 0,01 d'ammoniaque dans un litre d'eau, on ne remarque aucune apparence de réaction; il faut attendre jusqu'au lendemain pour constater une nuance bleue, qui équivaut à la teinte produite, en une minute, par 0,01 d'aniline dans le même volume d'eau. Enfin 0,042 d'oxalate d'ammoniaque renfermant 0,01 d'ammoniaque, traités par le phénol et l'hypochlorite de soude légèrement alcalin, nuancent à peine en bleu 100 centimètres cubes d'eau au bout de dix-huit heures, tandis que la quantité correspondante d'oxalate d'aniline donne immédiatement la couleur bleue. Il résulte de ces faits que la confusion entre le phénate d'aniline et celui d'ammoniaque n'est pas possible, puisque la rapidité de réaction et son intensité dans un cas sont en opposition avec la lenteur et le peu de netteté de l'autre cas.

Un autre caractère distinctif nous est fourni par M. Cotton; le brome et les hypobromites colorent nettement en bleu le phénate d'ammoniaque et sont sans effet sur le phénate d'aniline.

La méthylamine et l'éthylamine n'étant pas à supposer dans la recherche toxicologique ou physiologique de l'aniline, le chimiste-expert n'aura pas à s'en occuper. S'il éprouvait quelques scrupules au sujet de l'ammoniaque, il devrait se placer rigoureusement dans le cas de l'expertise médico-légale où la purification doit être poussée jusqu'à l'extrême limite, où l'aniline en nature doit être isolée. Nous avons, plus haut, indiqué le moyen d'y arriver sans qu'on puisse suspecter dans le produit final la présence de l'ammoniaque et, par suite, hésiter sur la vraie nature de la coloration bleue des hypochlorites en présence de l'acide phénique.

Quelle est l'origine de l'aniline retrouvée ?

On devra, dans un cas d'empoisonnement, s'efforcer de déterminer l'état sous lequel l'aniline a été introduite dans l'économie, car les sels d'aniline sont bien moins toxiques que l'aniline elle-même. On ne doit pas oublier, non plus, que de petites quantités d'aniline pourraient provenir de la réduction de la nitrobenzine. Quelques sels d'aniline, notamment le sulfate, ont été proposés comme médicaments. L'économie normale ne renferme pas d'aniline.

Pièce de conviction.— Quelques gouttes d'aniline obtenues par l'évaporation éthérée sont la meilleure pièce de conviction.

FUCHSINE

Historique.— En 1856, Métanson observa dans l'action du chlorure d'éthylène sur l'aniline la formation d'une matière colorante rouge. Deux ans plus tard, Hoffmann obtint le même produit en chauffant du tétrachlorure de carbone avec de l'aniline en vase clos pendant 30 heures.

Précédemment déjà, Gerhardt avait constaté la formation de matières rouges avec de l'aniline dans diverses circonstances.

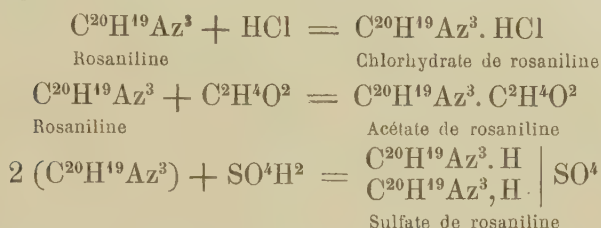
Ces faits passés inaperçus avant la découverte du violet d'aniline par Perkins, attirèrent, à partir de ce moment, l'attention des chimistes et provoquèrent de leur part de nombreuses recherches. Verguin le premier donna un procédé industriel pour préparer la fuchsine; Lauth, Renard, Schlumberger, etc., indiquèrent de nouvelles réactions. Le procédé de Girard et G. de Laire (Brevet du 1^{er} mai 1860), qui consiste dans l'action de l'acide arsénique sur l'aniline, est celui qui a eu la plus grande vogue. Il tend depuis quelques années à être remplacé par celui de M. Coupier qui, supprimant l'emploi de l'acide arsénique, supprime une partie des dangers de cette industrie.

Constitution. — Le mot de fuchsine est employé pour désigner commercialement les sels de rosaniline monoacides.

Ces sels sont constitués par l'union d'une molécule de rosaniline avec une molécule d'un acide monobasique, de

deux molécules de rosaniline avec deux molécules d'un acide bibasique, de trois molécules de rosaniline avec trois molécules d'un acide tribasique, et en général par l'union de n molécules de rosaniline avec une molécule d'un acide dont la basicité est représentée par n

Exemples :



En remplaçant la rosaniline par son dérivé sulfoconjugué, on obtient le produit désigné dans le commerce sous le nom de sulfo de fuchsine et dont l'emploi a pris une grande extension dans ces dernières années.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES.

La fuchsine se trouve dans le commerce en petites écailles cristallines, consistantes, rappelant des paillettes d'iode par leur forme. D'un violet vert assez joli, elle ressemble un peu à la poudre d'élytres de certains scarabées ; d'après M. Chevreuil, la couleur verte de la fuchsine est exactement complémentaire de celle qu'elle communique par teinture à la laine et à la soie.

Sa saveur est douceâtre, métallique et comme cuivreuse, persistante en général. Son odeur est peu sensible, elle est plutôt désagréable. Un litre d'eau froide en dissout 2 gr. 50, la même quantité d'eau bouillante en dissout 10 à 12 gr.

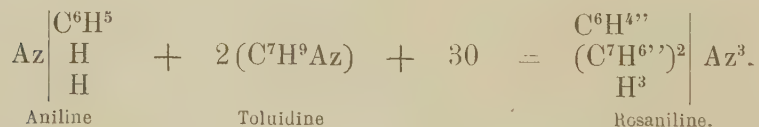
elle est plus soluble en présence de l'acide chlorhydrique libre. Elle est très soluble dans l'alcool ordinaire, l'éther, l'alcool amylique, l'éther sulfurique, etc. Si on agite une solution aqueuse de fuchsine avec de l'éther, de l'alcool amylique, de l'éther acétique, la fuchsine passe tout entière dans le réactif qu'elle colore en rouge. Cette observation est utilisée en analyse.

Le pouvoir colorant de la fuchsine est énorme. Une seule goutte d'une solution de fuchsine à $\frac{5}{100}$ suffit pour colorer en rose une livre de sucre fondant; deux gouttes de la même solution donnent une coloration rouge vif et quatre gouttes une nuance cerise foncée. Les vins colorés par de la fuchsine en contiennent ordinairement 0,01 centigramme par litre.

Quand on fait agir un alcali (potasse, soude, ammoniacque) ou une base quelconque sur de la fuchsine, celle-ci est décomposée et la rosaniline incolore est mise en liberté. On peut régénérer la fuchsine par l'addition d'un acide qui se combinant à la rosaniline, fait apparaître la couleur caractéristique des sels de cette base.

GÉNÉRATION DE LA ROSANILINE.

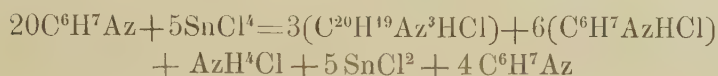
D'après Hoffmann, l'aniline seule ne peut pas donner de rosaniline sous l'influence des oxydants, il faut qu'elle soit mêlée d'une certaine quantité de toluidine. La rosaniline prendrait alors naissance d'après l'équation



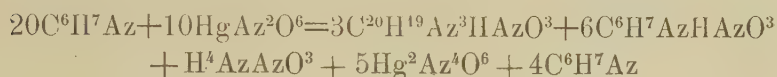
M. Schiff est d'un avis différent. La rosaniline dérive selon lui de l'aniline par élimination d'hydrogène et d'ammoniaque



Il explique la formation de la rosaniline dans l'action du bichlorure d'étain sur l'aniline par l'équation:



Sous l'influence de l'azotate mercurique, la rosaniline prendrait naissance d'après l'équation:



On voit que dans ces réactions il se forme beaucoup d'ammoniaque et Schiff insiste beaucoup sur ce point.

PRÉPARATION.

Préparation de la fuchsine par la réduction de l'aniline au moyen de l'acide arsénique.

On introduit dans de grandes chaudières chauffées sur voûte dans un massif de maçonnerie, et d'une capacité de 4,000 litres environ, 1,000 kilogr. d'aniline commerciale (mélange d'aniline et de toluidine), et 1,500 kilogr. d'une solution très concentrée d'acide arsénique renfermant 75 p. 100 d'acide. La voûte boulonnée de cette chaudière livre passage, au centre, à un axe qui est en communication avec un agitateur, et qu'on met en mouvement pendant toute la durée de l'opération. Sur les côtés, la voûte porte un tuyau

abducteur qui conduit dans un serpentin les vapeurs d'eau et d'aniline qui se dégagent. On chauffe de manière à maintenir la température pendant sept à huit heures de 190° à 200°. Pendant l'opération, il distille de l'aniline et de l'eau que l'on recueille. Lorsque la moitié environ de l'aniline a passé, on retire le feu et on laisse la réaction s'achever d'elle-même en agitant continuellement la masse. On reconnaît que la cuisson est terminée, lorsqu'un échantillon prélevé sur la masse, une tâte comme on dit, devient cassant par refroidissement. On introduit alors un peu d'eau bouillante dans la chaudière, de manière à hydrater la masse et la fluidifier. Cela fait, on ferme à l'aide d'un robinet le tube abducteur des vapeurs, et l'on fait arriver dans la chaudière de la vapeur à haute pression. Un autre robinet étant ouvert, la masse est chassée par un coup de vapeur dans de grandes chaudières closes munies d'agitateurs, et dans lesquelles la dissolution du rouge brut doit s'opérer sous pression.

Dissolution du rouge brut. — Les chaudières ont une capacité de 6,000 litres environ.

Pour une cuite de rouge brut, on emploie 4,000 litres d'eau. On y fait arriver de la vapeur d'eau à cinq atmosphères, de manière à élever la température à 140° environ. Au bout de 4 à 5 heures, l'épuisement est terminé.

En ouvrant un robinet, on envoie alors tout le contenu de ces vases clos dans un filtre-presse, où le liquide arrive bouillant, et où il laisse déposer le résidu insoluble.

Ce résidu renferme, indépendamment d'une certaine quantité de matières ulmiques, de la mauvaniline, de la violaniline, et une petite quantité de sels de rosaniline (arsénite et arséniate). Le liquide qui a été chassé par la haute pression de la vapeur à travers les feutres et les trous du filtre-presse est conduit dans des barques où sa température

s'abaissant à 60° ou 70°, il laisse déposer une matière violette, et où il subit, par conséquent, un premier degré de purification.

Formation, séparation et cristallisation du chlorhydrate de rosaniline. — De ces barques, le liquide est transvasé dans des cristallisoirs. Il renferme de l'arsénite et de l'arséniate de rosaniline. Il s'agit de les transformer en chlorhydrate et de séparer ce dernier.

A cet effet, on ajoute à la liqueur du sel marin dans la proportion de 120 kilog. pour 100 kilog. de rouge brut. Cette addition de sel marin est faite dans un double but : d'abord, elle détermine une double décomposition qui donne naissance à du chlorhydrate de rosaniline, de l'arsénite et de l'arséniate de soude.

En second lieu, elle produit la séparation du chlorhydrate de rosaniline formé, lequel est insoluble dans une solution saline suffisamment concentrée. Il se sépare donc, soit sous forme cristallisée, soit à l'état amorphe, et vient se rassembler à la surface. On le recueille, et au bout de quelques jours, on coule la liqueur dans de vastes réservoirs, où elle laisse déposer une petite quantité de matière colorante, laissant une eau-mère, dont nous indiquerons le traitement ci-après.

Le chlorhydrate de rosaniline recueilli dans l'opération précédente est repris dans des cuves chauffées à la vapeur, par 40 à 50 fois son poids d'eau. La solution passée au filtre est abandonnée au refroidissement dans des cristallisoirs. Le sel se dépose sous forme de cristaux magnifiques aux reflets verts irisés, soit sur les parois des barques, soit sur des tiges de cuivre qui plongent dans la solution. Les eaux-mères qui ont laissé déposer ces cristaux sont précipitées

par le sel marin; il s'en sépare du chlorhydrate de rosaniline qui purifie par cristallisation, comme il vient d'être dit, et il reste une nouvelle eau-mère renfermant des matières jaunes. On les réunit aux eaux-mères du chlorhydrate brut. Les résidus qui restent sur le filtre sont repris par l'eau bouillante et traités comme les matières brutes.

Les eaux-mères salées, dont le chlorhydrate de rosaniline s'est déposé, contiennent, indépendamment d'une petite quantité de rosaniline, de l'arséniate et de l'arséniate de soude. Autrefois, ces eaux étaient rejetées et empoisonnaient les cours d'eau et les terrains environnant l'usine. On ne sera pas étonné des terribles accidents qui ont eu lieu, principalement en Suisse, si l'on songe que certains industriels emploient par jour plus de 400 kilogr. d'acide arsénique.

Aujourd'hui, on traite ces eaux par un lait de chaux mêlé de bioxyde de manganèse, de façon à ramener tout l'arsenic à l'état d'acide arsénieux. Le précipité d'arsénite de calcium est ensuite traité de différentes façons pour en retirer l'arsenic qui, transformé en acide arsénique, rentre dans la fabrication.

Préparation de la fuchsine par réaction de la nitrobenzine sur l'aniline (Procédé Coupier).

Parmi les nombreux procédés mis en avant pour remplacer celui par l'acide arsénique, nous ne citerons que celui de M. Coupier, qui donne de très bons résultats.

Dans des chaudières en fonte émaillée, d'une capacité de 90 litres, on introduit:

Aniline commerciale	38 kil.
Nitrobenzine	20 —
Acide chlorhydrique	20 —
Tournure de fer	2 —

Chaque chaudière est surmontée d'une voûte faisant fonction de chapiteau et que l'on fixe sur le rebord de la chaudière au moyen de pinces et d'un lut formé avec du silicate de soude et de la craie. Le centre de la voûte livre passage à un agitateur. Une tubulure que l'on ferme avec un bouchon permet de prélever des prises. Un large tuyau abducteur livre passage aux vapeurs d'aniline, de nitrobenzine et d'eau qui se dégagent pendant l'opération et qui sont condensées par une disposition spéciale.

L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe à 180° environ, et on maintient cette température pendant 5 heures. Le mélange doit demeurer longtemps à l'état fluide; à la fin, il s'épaissit et l'on doit l'agiter, en même la température s'élève de 184° à 195°. La cuite terminée, on défait la voûte de la chaudière et l'on puise le contenu avec des cuillers pour le couler dans des plateaux en tôle avec rebords. C'est le rouge brut: il présente, après refroidissement, des reflets mordorés et une cassure conchoïdale.

Dans la réaction qui se passe, l'aniline n'est pas oxydée directement par le groupe nitrogéné de la benzine. C'est par l'intermédiaire du fer que l'oxygène est transporté à l'aniline. A la fin de l'opération, le fer reste à l'état d'oxyde ferrique. Mais pendant l'opération elle-même et à la haute température où elle s'opère, on peut supposer que c'est du chlorure ferrique qui existe dans la masse et qui est alternativement réduit et régénéré. Ainsi, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le fer, en présence de la nitrobenzine, il se forme du chlorure ferrique, celui-ci étant réduit, une nouvelle quantité de chlore provenant de la même source le convertit de nouveau en chlorure ferrique et ainsi de suite.

Le rouge brut renferme 25 p. 100 d'aniline qu'il faut extraire. Pour cela, on dissout le chlorhydrate brut dans l'eau, on sature par de la chaux et on distille. Le chlorure de cal-

cium formé précipite le chlorhydrate de rosaniline. On dissout celui-ci dans l'eau, on filtre et on fait cristalliser.

On peut aussi faire dissoudre le chlorhydrate brut dans l'eau, précipiter le chlorhydrate de rosaniline par le sel marin et retirer l'aniline des eaux-mères en distillant celles-ci sur de la chaux.

USAGES.

L'art de colorer les étoffes et les fibres textiles est très ancien ; sans entrer ici dans des développements historiques que cette étude ne comporterait pas, rappelons cependant que, d'après les écrivains grecs, Hérodote, Strabon, et d'après Pline, on savait dans l'Inde et en Égypte teindre et imprimer les tissus. Les habitants de la mer Caspienne dessinaient sur leurs vêtements des figures de différents animaux qui, d'après Pline, duraient autant que l'étoffe elle-même. Les Phéniciens, peuple industriel et commerçant, connaissaient également l'art de la teinture, et la pourpre de Tyr dont tout le monde a entendu parler nous prouve qu'ils avaient su pousser assez loin les méthodes et les procédés. La pourpre tyrienne dibaphe (deux fois teinte) coûtait du temps d'Auguste plus de 1000 deniers (820 fr.) la livre. Si la passion de l'homme pour les couleurs brillantes est aussi vive aujourd'hui qu'il y a deux mille ans, il faut avouer qu'il peut la satisfaire à bien meilleur compte ; et depuis la découverte des couleurs d'aniline, de la fuchsine en particulier, on se sert de couleurs bien plus belles que la pourpre, dont l'emploi n'élève pas beaucoup le prix de la fibre textile.

Les fibres animales (laine, soie, etc.) possèdent la remarquable propriété de précipiter de leurs dissolutions et de

retenir énergiquement un grand nombre de couleurs solubles, en particulier les dérivés de l'aniline (fuchsine, violet d'aniline, etc.).

On admet généralement que la fibre animale forme avec la matière colorante une véritable combinaison chimique d'un ordre particulier, et c'est en vertu de cette affinité respective, que le pigment est enlevé au dissolvant.

Pour teindre la soie en rouge, on la manœuvre dans une solution froide de fuchsine. Pour la laine, on chauffe de 50° à 60°. Il est bon de ne pas teindre dans des bains trop concentrés et de les renforcer graduellement.

Les fibres végétales, au contraire, n'ont pour les couleurs dérivées de l'aniline qu'une affinité très faible, pour ne pas dire nulle. On arrive à de bons résultats en imprégnant ces fibres d'une substance insoluble faisant corps avec elles, et jouissant de la propriété de se combiner avec la matière colorante. La substance qui intervient en tiers pour servir de centre d'attraction et pour modifier l'inertie de la fibre porte, dans la pratique, le nom de mordant.

Les principaux mordants employés pour teindre le coton en rouge par la fuchsine sont : l'aluminate de soude, l'arsénite d'aluminium, le tannin ou les tannates métalliques, etc.

Outre son emploi en teinture, la fuchsine sert encore dans une foule de circonstances. La fraude en consomme de grandes quantités pour la coloration des substances alimentaires : vins, sirops, etc.

ACTION PHYSIOLOGIQUE DE LA FUCHSINE

On sait combien sont contradictoires les opinions et les expériences sur la toxicité ou l'innocuité de la fuchsine. Des physiologistes parfaitement compétents, rompus à l'expérimentation sur les animaux comme chez l'homme, sont arrivés aux résultats les plus opposés.

Pour MM. Feltz et Ritter (de Nancy), la fuchsine, même parfaitement pure, n'est rien moins qu'inoffensive pour les animaux et vraisemblablement pour l'homme. Sa toxicité est pour ainsi dire insidieuse, car elle ne tue pas immédiatement, mais au bout d'un temps variable, de quelques jours à quelques semaines selon les doses auxquelles on l'administre, elle désorganise les reins, détermine secondairement l'albuminurie, d'où la mort. Les conclusions de MM. Feltz et Ritter sont basées sur des expériences dont nous allons citer quelques-unes et dans lesquelles les précautions les plus minutieuses ont été prises pour éviter toute cause d'erreurs. Ces expériences, très nombreuses, concordent toutes pour démontrer la réalité d'une albuminurie fuchsinique.

Les chiens, choisis pour l'expérimentation, étaient soumis à un régime particulier qui ne pouvait prêter à l'albuminurie; leur urine était soigneusement analysée avant l'administration du poison. Après ces préliminaires indispensables, on pratiquait l'injection intra-veineuse de la solution de fuchsine à 75 centigr. p. 100 gr. d'eau, en s'entourant d'ailleurs des précautions les plus délicates pour que cette opération elle-même ne troublât pas l'organisme. On s'était en outre, au

préalable, assuré que la même injection d'eau simple était complètement inoffensive pour l'animal.

Observation I. — Injection intra-veineuse de 30 centigr. de fuchsine. Dès que le liquide a pénétré dans le torrent circulatoire, on observe une coloration rouge des muqueuses, de la titubation et de l'abattement marqué. Le lendemain, état fébrile, la température s'est élevée de 39°6 à 40°8, absence d'appétit; l'urine renferme $\frac{35}{1000}$ d'albumine. Le troisième jour, albumine 3 gr. 20; le quatrième jour 2 gr. 25; le cinquième jour 0,90 centigr.; le sixième jour, l'albumine a disparu, mais l'urine est sanguinolente: le chien, toutefois, paraît rétabli. Il n'en était rien, il s'agissait d'une simple rémission. En effet, une semaine plus tard on remarquait que l'animal, bien que très amaigri, avait augmenté de poids. Devant une pareille contradiction, on poussa plus avant l'examen et l'on découvrit qu'il avait de l'ascite. L'essai de l'urine montra alors 6 gr. 4 d'albumine par litre.

Bientôt apparut une anasarque généralisée, mais le chien devient polyurique, l'enflure se dissipa peu à peu, l'albumine disparut progressivement de l'urine et finalement la guérison eut lieu.

Les autres observations ne sont pas moins concluantes, comme le démontrent les résumés très succincts que voici:

Obs. II. — Injection de 35 centigr. de fuchsine. Albuminurie consécutive; mort au bout de huit jours. A l'autopsie, on trouve une dégénérescence graisseuse de l'épithélium rénal.

Obs. III. — Injection veineuse de 1 gr. 695 de fuchsine en quatre jours: albuminurie abondante, affaiblissement progressif, mort le septième jour; dégénérescence très accusée de l'épithélium rénal, à ce point qu'on ne reconnaît plus dans certaines régions la forme des éléments anatomiques.

Obs. IV. — Injection de 1 gr. 80 de fuchsine en deux jours. Albuminurie intense, 31 gr. 5 d'albumine par litre d'urine. A l'autopsie de l'animal sacrifié, on constate toujours la même dégénérescence graisseuse de l'épithélium des canalicules du rein.

Obs. V. — Injection de 0,48 centigr. de fuchsine en quatre jours.

Albuminurie, mort le neuvième jour; même dégénérescence graisseuse de l'épithélium rénal.

Obs. VI. — Injection de 0,45 centigr. de fuchsine en trois heures. Albuminurie non douteuse, mort le troisième jour. Lésions rénales peu accusées.

En résumé, ces expériences montrent toutes, de la manière la plus convaincante, qu'une injection de chlorhydrate de rosaniline à dose de quelques décigrammes est immédiatement suivie d'albuminurie. La proportion d'albumine pouvant atteindre 35 p. 1000. Cette albuminurie s'accompagne d'accidents généraux graves, d'anasarque et se termine le plus souvent par la mort. L'autopsie fait voir invariablement une dégénérescence graisseuse de l'épithélium rénal.

Quelle est la signification de cette albuminurie toxique? Pour Feltz et Ritter, cet accident doit être attribué à un excès de travail du rein chargé d'éliminer la fuchsine. Son épithélium, fatigué par une activité exagérée, subit la dégénérescence granulo-graisseuse, d'où albuminurie.

Si nous nous reportons maintenant aux expériences de Bergeron et Clouet, nous voyons que non seulement la fuchsine n'a jamais déterminé l'albuminurie, mais qu'au contraire elle a fait disparaître l'albumine de l'urine chez un albuminurique.

Feltz (de Saint-Denis) fit prendre à un albuminurique, âgé de 58 ans, atteint en même temps d'anasarque, de la fuchsine à dose quotidienne de 5 centigrammes et constata que pendant la durée de l'expérience (quatre jours), l'albumine disparut à peu près de l'urine.

M. le Dr Périquet (de Benzeville) fit prendre à une jeune fille de 19 ans, affectée de la maladie Bright, chez laquelle les traitements classiques avaient échoués, 0,10 centigrammes par jour de fuchsine; cette jeune fille rendait 20 grammes

d'albumine par litre d'urine; au bout de 48 heures, la quantité d'albumine n'était plus que de 16 grammes par litre et sous l'influence de doses de 20 à 30 centigrammes, elle tombe à 14 grammes.

M. le Dr Bouchut guérit une petite fille de six ans, albuminurique depuis dix mois à la suite d'une scarlatine; pendant quinze jours, il lui fit prendre des doses quotidiennes de fuchsine, comprises entre 10 et 20 centigr.

Une autre fillette de huit ans, ayant $\frac{25}{1000}$ d'albumine dans l'urine, fut traitée avec un succès complet par l'enveloppement dans une couverture chauffée, par les fumigations de benjoin et la fuchsine à des doses variables de 5 à 20 centigr. Au bout d'un mois, l'urine ne renfermait que des traces d'albumine, et six semaines plus tard elle avait complètement disparu. Cette observation, due à M. le Dr Bouchut, est une preuve à ajouter à celle que je citerai tout à l'heure de l'innocuité de ce médicament, puisqu'il fut administré à dose de 12 grammes dans l'espace de soixante-dix jours, sans déterminer le moindre accident.

Quatre autres malades furent guéris par Bouchut de la même façon dans un espace de temps qui varia de six jours à quatre mois et demi. Chez aucun d'eux, on n'eut à constater d'autre phénomène qu'une coloration rouge de la langue et des lèvres.

C'est pourquoi l'auteur conclut que la fuchsine est un médicament très inoffensif: «Que la fuchsine soit pure, ajoute-t-il, ou arsenicale, mes conclusions sont les mêmes. Je n'ai pas eu plus d'accidents avec l'une qu'avec l'autre.»

Bergeron et Clouet, pendant 10 jours, ont pris chaque matin une cuillerée à bouche d'un mélange renfermant de la fuchsine; les urines examinées quotidiennement n'ont jamais été albumineuses.

La quantité totale de fuchsine ingérée a été de 8 grammes,

Ils n'ont éprouvé aucune sensation de brûlure ou de démangeaison, aucune coloration des oreilles, aucune tuméfaction des gencives. La saveur cuivreuse qui suit l'ingestion du produit tendait à disparaître au bout de quelque temps et ne laissait dans la bouche, après une demi-heure, qu'une sensation d'astringence.

Grandhomme constate que, dans un atelier de fuchsine, les ouvriers se portent bien, et malgré que la face interne de leur bouche fût tous les jours rougie par de la fuchsine, et cela pendant huit ans et plus, ils ne présentent ni diminution de poids, diarrhée, coliques, troubles de la sécrétion urinaire, et en particulier d'albuminurie.

Grandhomme faisait ses observations sur une moyenne de vingt-huit ouvriers. On peut les lire dans *la Revue des Sciences médicales*.

Bergeron et Clouet ont fait prendre à un chien, qui n'en a pas été affecté, une dose de 0,50 de fuchsine par jour, et l'expérience a duré *sept semaines*.

Les mêmes observateurs ont fait prendre à un chien, dans sa pâtée, 5 grammes de fuchsine. Sous l'influence de cette dose élevée, l'animal a eu de la salivation et a éprouvé un certain malaise caractérisé par les symptômes suivants : l'animal se gratte fréquemment le museau, a des nausées, vomit, sa respiration est accélérée, son cœur bat plus vite ; ses membres sont agités par du tremblement et il est pris de diarrhée fétide à odeur de nitrobenzine. Ce chien se rétablit assez vite, et, soumis les jours suivants à la même expérimentation, il ne fut pas autrement éprouvé, si ce n'est qu'il maigrit légèrement. En moins d'une semaine, il avait ingéré 65 grammes de fuchsine.

A dose massive, 20 grammes d'un seul coup, chez un chien, déterminèrent les mêmes accidents, mais un peu plus violents ; écoulement abondant de salive, vomissements inces-

sants, diarrhée considérable, tremblements, abaissement passager du nombre des pulsations artérielles; ces phénomènes se dissipèrent assez vite et n'altérèrent pas consécutivement la santé de l'animal.

De ces expériences et de celles qui furent faites par Charvet, Sonnenkalb, Bergmann, Eulenburg, Wohl et bien d'autres, il résulte que le chlorhydrate de rosaniline n'affecte pas très vivement l'économie, si ce n'est en quantité massive, et même alors il ne tue pas le chien, qui l'ingère à la dose de 20 gr.

En présence de données aussi contradictoires, on peut maintenant se demander où est la vérité, où se trouve l'erreur. Il est sage de ne chercher celle-ci ou celle-là dans aucun des deux camps. Entre l'opinion de Feltz et Riter et celle de Bergeron et Clouet, il est un moyen terme, et, sans affirmer que la fuchsine est un poison dangereux, on peut très bien admettre qu'elle n'est pas inoffensive, puisque même ses plus ardents défenseurs lui ont vu déterminer des accidents.

Il est bien rare de trouver deux échantillons de fuchsine identiques à eux-mêmes. Sans doute, les fabricants de produits chimiques peuvent la fournir débarrassée d'arsenic et de mercure, mais il leur est de toute impossibilité d'affirmer qu'elle n'est pas associée à d'autres substances très voisines, connues ou inconnues, douées de propriétés énergiques, telles que l'aniline par exemple. « Il doit être très difficile, disent Pelouze et Fremy dans leur chimie générale, d'obtenir des sels de rosaniline parfaitement exempts de sels d'aniline. » Or l'aniline, comme l'ont démontré les expériences de Turnbull, est très toxique, et ses effets toxiques se rapprochent singulièrement de ceux signalés dans l'empoisonnement par la fuchsine.

A supposer même que l'industrie nous offrît de la fuchsine

ne renfermant pas d'aniline, est-ce que ce serait émettre une hypothèse invraisemblable que de supposer que la première peut engendrer la seconde dans l'économie ? Qu'est-ce, en effet, que la fuchsine ? C'est de l'aniline, plus 6 atomes d'oxygène unie à un acide.

De sorte que sous l'influence d'un corps réducteur, l'acide peut être mis en liberté et l'aniline régénérée. Une pareille réduction n'a rien d'impossible dans l'organisme.

Que l'empoisonnement par la fuchsine soit le fait de celle-ci ou bien celui de l'aniline, peu importe à la victime, et nous ne pouvons qu'approuver la décision qui proscriit cette substance pour la coloration des denrées alimentaires.

Élimination.—La fuchsine est éliminée principalement par les urines ; on la rencontre aussi dans la sueur, la salive, les larmes. Son élimination est assez rapide. M. Massol, professeur-agrégé à Montpellier, a constaté que les urines d'un malade, soumis à un traitement par la fuchsine, n'en renfermaient plus de traces deux jours après la suspension du traitement.

Dans le cas observé par M. Massol, l'urine était colorée en rose, trouble, d'une réaction acide très faible ; sa densité de 1,012 ; la quantité d'urée correspondait à 13 gr. 7 par litre ; quelques centimètres cubes additionnés d'une goutte d'acide acétique donnaient un coagulum coloré en rouge (albumine), elle possédait, en un mot, tous les caractères d'une urine sanguinolente.

EFFETS PHYSIOLOGIQUES DU SULFO DE FUCHSINE

Des expériences viennent d'être publiées par M. Caseneuve, tendant à démontrer que le sulfo de fuchsine (beaucoup plus employé depuis quelque temps que la fuchsine elle-même) est un produit inoffensif. Des chiens, un porc soumis à l'action du sulfo de fuchsine administré soit à doses massives, soit à petites doses, pendant longtemps, n'en ont nullement souffert; bien plus, un sujet du poids de 7 kilogr. 300, au début du traitement, est arrivé, après avoir absorbé chaque jour, pendant quatre mois, la dose de 0,70 de sulfo de fuchsine, à peser 8 kilogr. 250.

«Chien roquet de 3 ans environ, du poids de 7 kilogr. 300, prend, pendant quatre mois, 0,70 de sulfo de fuchsine par jour. La matière colorante est dissoute dans de la soupe; l'animal mange, dès le premier jour, cette soupe colorée sans hésitation. Il ne présente ni vomissements, ni diarrhée; l'allure a toujours été très gaie et très vive. Le régime était la captivité dans une écurie convenablement chauffée, avec des sorties de temps en temps.

»L'animal pesait, deux mois après le commencement du régime, 7 kilogr. 670; trois mois après, 8 kilogr. 300, et quatre mois après, c'est-à-dire à l'époque où on a cessé l'expérience, 8 kilogr. 350. Les urines étaient constamment incolores; l'addition d'acide les faisaient virer au rouge, preuve que le sel de rosaniline sulfoconjuguée se dissocie dans l'économie, avec mise en liberté de rosaniline sulfoconjuguée incolore. L'addition d'acide acétique reconstitue le sel coloré (Caseneuve, *Coloration des vins par les couleurs de la houille*,

p. 63).» L'action du sulfo de fuchsine sur l'homme est aussi négative que celle observée chez les animaux. « Un malade brightique a été soumis au traitement de 2 gr. de sulfo de fuchsine par jour, pendant une semaine, sans que son état général en ait paru influencé. Un autre malade atteint de cirrhose du foie a pu prendre, pendant plusieurs jours, la dose de 4 gr. de sulfo de fuchsine, sans effets appréciables. » (Case-neuve).

USAGE MÉDICAL.

La fuchsine a été essayée pour le traitement de l'albuminurie; les faits observés à la suite de l'emploi de ce médicament se trouvent consignés dans la thèse de M. le Dr Divet.

D'après Dieulafoy, l'action générale de la fuchsine est nulle, et si, à la suite de son usage, de nombreux cas de guérison ou d'amélioration ont été constatés chez des brightiques, c'est que, en même temps qu'ils absorbaient de la fuchsine, ils étaient soumis au régime lacté, dont l'efficacité est reconnue pour ce genre d'affection. Mais si la fuchsine ne modifie pas d'une façon sensible les symptômes qui caractérisent la maladie de Bright, il n'en est pas moins vrai que dans bien des cas elle se comporte comme un antidiurétique, son action sur le rein a été mise en évidence par les expériences de MM. Feltz et Duclos (*Gazette hebdomadaire* 1877), et tous les médecins ne sont pas de l'avis de M. Margueritte (du Havre), qui conseille de l'abandonner aux teinturiers.

Correction du daltonisme. — Delbœuf a fait la remarque suivante : quand on invite un daltonien à regarder à travers

une solution de fuchsine, on constate qu'il voit juste, c'est-à-dire que ses aberrations visuelles ont disparu. Le D^r Javet a pensé à utiliser cette observation, en substituant dans la pratique, à la solution de Delbœuf, une petite lamelle de gélatine, colorée par de la fuchsine. La lamelle est interposée entre deux lames de verre qui peuvent être montées en lunettes.

FORMES PHARMACEUTIQUES.

M. Feltz donne habituellement la fuchsine en une seule dose de 15 à 20 centigrammes dans un cachet Limousin. Il continue cette dose pendant une huitaine de jours, et laisse ensuite le malade sans traitement pendant quelque temps, car l'effet de la fuchsine se continue assez longtemps après qu'on a cessé de l'administrer.

M. Bouchut la donne à la dose de 0,10 à 0,30 centigr. dans une potion aromatisée avec quelques gouttes d'essence de menthe ou d'anis pour masquer le goût styptique et nauséabond du médicament.

Formule employée par Bouchut dans le traitement de la néphrite :

Fuchsine.....	0 gr. 15
Julep gommeux.....	100 gr.
Essence de menthe.....	2 gouttes.

à prendre par cuillerées à café dans les 24 heures.

La fuchsine ainsi administrée colore les lèvres et la langue en rose; on peut éviter cet inconvénient en la donnant sous forme de pilules argentées.

TOXICOLOGIE.

Généralités. — On ne connaît pas d'empoisonnements dus à la fuchsine pure. La fuchsine arsenicale a quelquefois causé des accidents rarement suivis de mort.

A la suite d'un avis du Comité consultatif d'hygiène de Paris, la fuchsine et son sulfoconjugué ont été formellement interdits pour colorer les substances alimentaires (1881). Le devoir du chimiste-expert est donc de les poursuivre partout où il les rencontre, et de les signaler à la justice, tout en donnant sur leur nocuité ou leur innocuité les renseignements fournis par l'expérience.

La présence de la fuchsine et de son sulfoconjugué a été signalée principalement dans les vins, les sirops de groseille, de grenadine, de framboise, les confitures, la plupart des liqueurs colorées en rouge, le vinaigre (dit de vin rouge), les différentes eaux de toilette, les produits de parfumerie, les bonbons. On l'a trouvée accidentellement dans du pain.

Nous allons d'abord nous occuper de la recherche de la fuchsine et de son sulfoconjugué dans le vin, nous donnerons ensuite la marche à suivre pour les reconnaître dans les autres substances.

Recherche de la fuchsine dans le vin. — Pour reconnaître la fuchsine dans un vin, on peut utiliser :

1° Les alcalis qui mettent en liberté la rosaniline, laquelle est ensuite recueillie et caractérisée ;

2° Les substances susceptibles de s'emparer de la matière colorante du vin, tout en laissant la fuchsine intacte ;

3° Les substances qui, comme la soie, la laine, le fulmicoton, s'emparent de la fuchsine sans toucher à la matière colorante du vin.

4° Le spectroscope.

Emploi des alcalis. — Le professeur Casali publia en 1870 un travail sur la recherche de la fuchsine dans les vins; son procédé consiste à agiter avec de l'éther le vin préalablement traité par de l'ammoniaque; la rosaniline mise en liberté par l'ammoniaque se dissout dans l'éther, où on la caractérise.

De même que Casali, M. Fallières traite le vin par l'ammoniaque et recueille la rosaniline avec de l'éther, puis il ajoute à la solution éthérée quelques gouttes d'acide acétique cristallisable, il se forme un acétate de rosaniline dont la coloration rouge est caractéristique. Ce procédé, publié en 1873, a été modifié par M. Gauthier qui fait évaporer l'éther avant d'ajouter l'acide acétique.

M. Jacquemin, professeur à Nancy, trouve avantageux de se débarrasser d'abord de l'alcool que contient le vin. Il chauffe dans une capsule 100 à 200 cent. cubes de vin jusqu'à départ à peu près complet de l'alcool (ou bien utilise le résidu du dosage de l'alcool par l'appareil Salleron), puis traite à froid par un excès d'ammoniaque, agite avec de l'éther; la couche éthérée, recueillie dans un ballon que l'on fait communiquer avec un réfrigérant Liebig, est évaporée en présence de laine blanche à broder, qui se teint en nuance fuchsine nette et caractéristique.

Avec ce procédé, on a l'avantage d'obtenir une pièce à conviction.

M. Fordos, dans son procédé, qu'il déclare supérieur à tous les précédents, agite 10 cent. cubes de vin avec 20 gouttes d'ammoniaque dans un tube à essai, il ajoute au mélange 10 cent. cubes de chloroforme, et pour bien le mettre en relation

avec le vin ammoniacal, renverse le tube sur lui-même plusieurs fois sans agiter afin d'éviter d'émulsionner le chloroforme, ce qui retarderait la séparation. Le chloroforme est recueilli et évaporé sur un bain de sable avec de la soie blanche. A mesure que le chloroforme se volatilise, la fuchsine apparaît (si le vin en contient) et colore la soie en rose ; vers la fin de l'opération, il ajoute un peu d'eau et continue à chauffer. Toute la matière colorante est ainsi fixée sur l'étoffe de soie ; celle-ci prend une teinte rose plus ou moins foncée, suivant que le vin renferme plus ou moins de fuchsine.

Le même procédé pourra, d'après l'auteur, servir à doser *approximativement* la fuchsine, en tirant parti des différentes teintes roses que l'on obtient avec des doses variables de cette matière colorante. En somme, le procédé Fordos est le procédé Jacquemin, dans lequel le chloroforme remplace l'éther, et la soie tient lieu de laine.

M. Bouilhon rejette l'emploi d'ammoniaque, parce que « les sels ammoniacaux proviennent souvent des épurateurs d'usines à gaz et que beaucoup d'ammoniaques, réputées pures, se colorent légèrement en rouge quand on les sature par un acide. »

Il ne se sert pas non plus de potasse, qui donne souvent lieu à des émulsions persistantes quand on agite le vin potassé avec de l'éther. Il préfère employer l'hydrate de baryte en excès, avec lequel il obtient de très bons résultats

Caseneuve donne un procédé qui résume ceux de Fallières et de Jacquemin et qui est très pratique.

« On prend 50 cent. cubes de vin, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à teinte verte, c'est-à-dire en léger excès. On agite avec 100 cent. cubes d'éther. L'éther décanté est distillé à une douce chaleur sur 35 cent. cubes d'eau pure renfermant plusieurs

gouttes d'acide acétique cristallisable. L'eau se teint nettement en rouge ou en rose, suivant la quantité de fuchsine.

Lors même que la teinte serait très faible, on caractérise de suite la fuchsine en faisant bouillir le liquide avec un brin de laine blanche qui fixe toute la matière colorante. Ce brin de laine séché est décoloré par les alcalis, il prend une teinte feuille morte soit avec l'acide chlorhydrique concentré, soit avec l'acide sulfurique.

Cette réaction appliquée scrupuleusement, permet de reconnaître 1/10 de milligramme de fuchsine par litre de vin et d'être très affirmatif sur la nature du colorant.» (Case-neuve).

Emploi des substances qui laissent la fuchsine intacte et qui s'emparent des matières colorantes du vin. — MM. Balard, Wurtz et Pasteur ajoutent au vin suspect de l'eau de baryte concentrée, cette addition doit se faire goutte à goutte et on la continue jusqu'à ce que le précipité, d'abord violacé, devienne verdâtre, puis ils agitent vivement la liqueur avec de l'alcool amylique; ce dernier s'empare de la fuchsine restée en solution. Au bout de quelque temps, il surnage le vin et peut être recueilli. Sa coloration est plus ou moins rouge suivant la quantité de fuchsine contenue dans le vin. Si on a ajouté trop de baryte, la fuchsine est décomposée et l'alcool amylique reste incolore, chargé seulement de rosaniline, dont on peut constater la présence à l'aide de l'acide acétique.

M. Labiche, pharmacien à Louviers, a substitué le sous-acétate de plomb à l'eau de baryte. Le sous-acétate de plomb, même en excès, ne décompose pas la fuchsine; il précipite complètement la matière colorante du vin et même les couleurs végétales; la fuchsine est épargnée et reste en

solution. On la recueille comme précédemment avec de l'alcool amylique.

M. Girard a substitué l'éther acétique à l'alcool amylique dans le procédé de MM. Balard, Pasteur et Wurtz. Le principal avantage de cette substitution consiste dans la facilité avec laquelle on peut teindre de la soie blanche ou de la laine avec une solution de fuchsine dans l'éther acétique; la teinture réussit moins bien quand le véhicule de la fuchsine est l'alcool amylique. En outre, les éléments de l'éther acétique se séparent aisément au contact d'une base, et l'acide acétique régénéré peut s'unir à la rosaniline qu'un excès d'eau de baryte aurait pu mettre en liberté; la coloration rose des sels de rosaniline apparaît ainsi plus sûrement.

Emploi des substances qui fixent la fuchsine sans avoir d'action sur la matière colorante du vin.—Le vin rouge naturel ne teint pas la laine qui, après lavages, redevient presque blanche, tandis qu'un vin remonté en couleur par de la fuchsine, la teint en rouge plus ou moins foncé, résistant aux lavages, mais en nuance un peu rabattue par la faible quantité de colorant naturel qui s'y est fixé en même temps. Voici, d'après M. Jacquemin, comment il faut opérer: on chauffe dans une capsule de porcelaine ou un vase quelconque 100 c. cubes de vin, et lorsque l'alcool est à peu près volatilisé, on y plonge un fil de laine blanche à broder, de 20 à 30 centimètres de long, préalablement mouillé, puis on fait très légèrement bouillir jusqu'à réduction d'un peu plus de moitié. La laine sortie et lavée à grande eau reste teinte en nuance fuchsine rabattue, plus ou moins foncée, suivant que le vin a été plus ou moins remonté en couleur par cette substance. Cette nuance, que des yeux peu exercés pourraient confondre avec celle que fournissent les vins fraudés à l'orseille, s'en distingue facilement par une réaction chimique; l'eau ammoniacale dissout

rapidement la fuchsine sans se colorer et fait virer au brun la faible portion de couleur naturelle fixée; cette eau ammoniacale devient rose par saturation à l'acide acétique, et peut teindre un fragment de laine. La laine teinte dans un vin à l'orseille vire au violet assez foncé par l'eau ammoniacale qui, elle-même, se colore en violet.

Au lieu de laine, on peut employer le fulmicoton ou la soie.

La réaction reposant sur la teinture du fulmicoton a été indiquée par M. Jacquemin (*Influence de la présence de l'azote dans la fibre textile sur la fixation directe des couleurs de l'aniline. Communication du 4 mai 1874*). M. Ritter a remarqué que la pyroxyline en voie de s'altérer fixait mieux la couleur que le produit récent et pur.

Spectroscope. — L'emploi du spectroscope donne d'excellents résultats, mais n'est pas, suivant nous, à conseiller à ceux qui n'ont pas une grande pratique de cet instrument. On observe comme caractéristique de la fuchsine une bande d'absorption assez nette entre les raies D et E (1). MM. Pabst et Girard conseillent de se servir des spectroscopes les plus petits et les plus lumineux possible.

L'image du spectre devra avoir une longueur apparente d'au moins deux centimètres.

La fente s'élargira à volonté et aura au moins un demi-centimètre de hauteur.

Avec une ouverture étroite de la fente, on verra encore le spectre brillant de A à G, et les raies D, E et F seront nettes, suivant la mise au point. Au lieu de cuves à faces parallèles qui coûtent cher et sont difficiles à nettoyer, on peut se servir de tubes à essais pour examiner les liquides.

(1) Il est à noter que la fuchsine commerciale présente le plus souvent une deuxième bande d'absorption dans le bleu; cette dernière est due à une impureté (Mas-sol).

La lumière diffuse du jour doit être employée de préférence aux lumières artificielles, qui donnent des résultats différents à cause de l'inégale intensité des rayons colorés qui les constituent.

Recherche du sulfo de fuchsine dans le vin. —

Nous venons de voir que par l'intervention des bases alcalines, puis d'un grand nombre de dissolvants, la fuchsine est constamment et rapidement mise en évidence dans un vin. Avec le sulfo de fuchsine, les bases mettent en liberté de la rosaniline sulfoconjuguée qui n'est point enlevée par l'éther, l'alcool amylique, le chloroforme, etc. Ce corps est donc plus difficile à reconnaître que les sels ordinaires de rosaniline, et comme depuis quelques années on peut se le procurer à bon marché, son emploi pour colorer les vins a pris des proportions considérables.

Pour déceler le sulfo de fuchsine dans un vin, on fait usage :

- 1° De réactifs qui mettent en liberté la rosaniline sulfoconjuguée, que l'on caractérise ensuite.
- 2° De réactifs qui décolorent le vin naturel et laissent intacte la matière colorante recherchée.
- 3° Du spectroscope.
- 4° Des substances (laine, soie, coton poudre) qui fixent le sulfo de fuchsine sans avoir d'action sur la matière colorante du vin.

1° Réactifs qui mettent en liberté la rosaniline sulfoconjuguée. —

M. Girard qui, le premier, a signalé le sulfo de fuchsine dans les vins, a donné une méthode pour reconnaître ce colorant. Il traite le vin suspect par de la potasse et précipite la matière colorante du vin par de l'acétate de mercure. La rosaniline sulfoconjuguée incolore, mise en liberté par la potasse, reste en solution. On la caractérise par l'addition de

quelques gouttes d'acide acétique qui donnent une teinte rouge en régénérant la fuchsine sulfoconjuguée. Cette solution rouge teint la laine à l'ébullition et cette laine, desséchée, prend une teinte feuille morte avec l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique et est décolorée par l'ammoniaque (réaction commune à toutes les fuchsines).

M. Bellier, au lieu de potasse, emploie la magnésie calcinée. La laque formée par l'acétate de mercure avec la matière colorante du vin n'est pas décomposée à l'ébullition, même par un excès de magnésie, comme cela arrive parfois avec la potasse quand celle-ci est en léger excès, de sorte qu'avec la magnésie calcinée le vin passe constamment incolore. Voici la méthode :

De l'acétate mercurique sec et de la magnésie calcinée sont mélangés poids à poids. On verse une dizaine de centimètres cubes du vin suspect dans un tube à essai, on ajoute une pincée du mélange et on fait bouillir. Le liquide filtré passe incolore avec un vin pur et incolore avec un vin sulfo-fuchsiné. Dans ce dernier cas, l'addition d'acide acétique amène immédiatement une coloration rose ou rouge, suivant la quantité de sulfo de fuchsine. L'ammoniaque fait disparaître la coloration, l'acide acétique la fait réapparaître de nouveau. L'agitation avec l'alcool amylique, l'éther, etc. n'entraîne pas la couleur, comme cela se passe avec la fuchsine. Comme pièce à conviction, l'expert pourra présenter un brin de laine ou un échantillon de soie teinte avec le colorant.

2° Réactifs qui décolorent le vin et laissent intact le sulfo de fuchsine. — Un vin pur est parfaitement décoloré par l'oxyde jaune de mercure, 20 centigr. suffisent, en général, pour 10 centim. cubes de vin, à froid ou à chaud. Le sulfo de fuchsine est intégralement respecté. M. Caseneuve, qui in-

dique ce procédé, se sert d'une petite mesure qui renferme 0,20 d'oxyde jaune et d'un tube à essai jaugé à 10 centim. cubes. On met les 10 centim. cubes de vin dans le tube à essai, on ajoute la poudre et après avoir agité une minute, on jette sur un double petit filtre qui retient mieux l'oxyde. Si le vin est pur il passe incolore, s'il est sulfofuchsiné il passe avec la teinte du colorant. L'addition d'acide n'avive pas la couleur. L'expérience reste la même si on opère à l'ébullition.

Ce procédé très sensible permet de reconnaître $\frac{1}{100}$ de milligr. de sulfo de fuchsine, d'après M. Caseneuve.

Pour avoir un liquide bien net, il faudra toujours filtrer après le traitement par l'oxyde mercurique sur deux ou trois gouttes d'acide acétique cristallisable, on évitera un trouble qui rend la réaction moins flatteuse à l'œil. Ce trouble est constitué par du tartrate de mercure probablement (Caseneuve).

Un réactif encore plus sensible que l'oxyde de mercure, à condition d'être bien employé, c'est le bioxyde de manganèse. On traite 50 cent. cubes de vin suspect avec 50 gr. de bioxyde de manganèse; on agite cinq minutes, on filtre et on acidifie le liquide filtré. Les vins qui renferment du sulfo de fuchsine passent colorés par cette matière. La moindre trace se reconnaît, surtout si on a soin de teindre un brin de laine dans le liquide filtré, en faisant bouillir.

M. Blarez emploie le bioxyde de plomb à la place du bioxyde de manganèse. Ce réactif, qui peut rendre des services si on opère avec un vin très chargé de sulfo de fuchsine, n'est pas pratique si le vin n'en contient que de faibles quantités, à cause de l'action oxydante énergique du bioxyde de plomb, qui a l'inconvénient d'oxyder assez rapidement le sulfo de fuchsine et de le faire disparaître.

3° *Spectroscope*.— Nous avons vu que la fuchsine donnait une bande d'absorption caractéristique entre D et E, le sulfo de fuchsine donne cette même bande un peu déplacée vers le rouge, en même temps qu'une autre bande à la naissance du bleu.

4° *Soie, laine, etc.*— La soie, la laine, le coton poudre donnent, avec le sulfo de fuchsine, la même réaction qu'avec la fuchsine. Il suffit, pour arriver aux mêmes résultats, d'opérer dans les mêmes conditions.

Recherche de la fuchsine et de son sulfo conjugué dans le vinaigre, les liqueurs, sirops, bonbons, etc.

I. Les vinaigres rouges peuvent contenir des colorants dérivés de la houille, soit qu'on ait coloré en rouge des vinaigres de bois, soit qu'on ait mis en fermentation acétique des vins colorés artificiellement. On pourra mettre ces colorants en évidence, à l'aide des méthodes préconisées pour les vins. La seule précaution préalable est de saturer l'acide par quelques gouttes de lessive de soude ou de potasse. On a soin de s'arrêter dans la saturation, lorsque le vinaigre est encore faiblement acide. On opère alors comme pour le vin, la marche à suivre est la même.

II. La coloration des liqueurs par les colorants de la houille se pratique couramment. On trouve dans le commerce des colorants vendus sous des noms de convention qui sont destinés à cet usage, et dans ces colorants entrent la fuchsine et son sulfoconjugué. Voici comment on s'y prend pour les reconnaître : d'une façon générale, les liqueurs sont des

mélanges de sucre, d'alcool et d'essences colorées diversement. Il suffit d'ajouter à 100 cent. cubes de liqueur quelques centimètres cubes d'une solution d'acide tartrique à 10 p. 100, quelques brins de laine blanche, et de faire bouillir un quart d'heure. La laine est teinte par les colorants. On peut encore chasser l'alcool par l'ébullition, ajouter de l'eau et agir comme pour le vin.

III. Les sirops à essayer seront étendus de quatre fois leur volume d'eau, puis traités par l'alcool amylique ou par de l'alcool ordinaire à 93° bouillant qui dissoudra le colorant. On évaporerà sur de la laine le liquide alcoolique additionné d'eau acidulée par l'acide tartrique. On peut encore, après avoir étendu le sirop de quatre fois son poids d'eau, agir sur le liquide obtenu comme sur un vin ordinaire.

IV. S'il s'agit de bonbons, le mieux est d'épuiser par l'alcool à 93° bouillant la matière sucrée pulvérisée, puis de faire évaporer à l'ébullition l'alcool coloré additionné d'un peu d'eau. Quand l'alcool est chassé, le liquide aqueux coloré est traité par une des méthodes indiquées à propos du vin.

En résumé, la recherche de la fuchsine et de son sulfo-conjugué repose toujours sur les mêmes principes. Seulement, on modifie un peu le mode opératoire suivant le milieu analysé.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 20 juillet 1887
Le Recteur de l'Académie,
Correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu :
Montpellier, le 20 juillet 1887
Le Directeur de l'Ecole,
J.-E. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Acétanilide.

Protochlorure d'antimoine.

Prussiate rouge de potasse.

Fer réduit par l'hydrogène.

Chaux sodée.

Sulfate d'alumine pur.

Acide sulfurique pur.

Carbonate de potasse pur.

Sulfate de cuivre pur.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- Wurtz.** — Dictionnaire de chimie pure et appliquée, articles Aniline et Phénylamine
Sur la rosaniline et la fuchsine ou chlorhydrate de rosaniline. (Journal de pharmacie et de chimie, t. xxiv, p. 18).
- Bergeron et Clouet.** — Recherches physiologiques sur la fuchsine pure (Journal de pharmacie et de chimie).
- Jacquemin.** — Recherche de la fuchsine dans les vins (Journal de pharmacie et de chimie).
Recherche toxicologique de l'aniline (Journal de pharmacie et de chimie).
- Husson.** — Recherche et dosage de la fuchsine et de l'arsenic dans les vins qui ont subi une coloration artificielle par la fuchsine (Journal de pharmacie et de chimie).
- Bobierre.** — La fuchsine dans le pain (Journal de pharmacie et de chimie).
- Naquet.** — Principes de chimie.
- Caseneuve.** — La coloration des vins par les couleurs de la houille.
- Dechambre.** — (Dictionnaire). Art. fuchsine et aniline.
- Massol.** — De la fuchsine dans les urines pathologiques.
-

